

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN
DISTINTOS MEDIOS AGRESIVOS DE LOS ACEROS
INOXIDABLES AISI 304L Y 316L PREPARADOS POR VÍA
PULVIMETALÚRGICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Victoria Ultrilla Esteban

Bajo la dirección de los doctores

Ángel Pardo Gutiérrez del Cid
Enrique Otero Huerta

Madrid, 1995

ISBN: 978-84-669-1333-1

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERIA METALÚRGICA



**ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN DISTINTOS
MEDIOS AGRESIVOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 304L Y
316L PREPARADOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA**

M^a VICTORIA UTRILLA ESTEBAN

**DIRECTORES: Dr. ENRIQUE OTERO HUERTA
Dr. ANGEL PARDO GUTIERREZ DEL CID**

MADRID 1995

A Joaquín y a mis hijos

AGRADECIMIENTOS

A los Dres. D. Enrique Otero Huerta y D. Angel Pardo Gutierrez del Cid mis directores de Tesis, gracias a su seguimiento y sus consejos científicos se pudo llevar a cabo esta Tesis Doctoral. A ellos les dedico mi más sincero agradecimiento y gratitud.

A la Dra. Dña. Pilar Hierro de Bengoa por su apoyo en la microscopía electrónica de barrido en este trabajo.

A la Dra. Dña. Concepción Merino, que siempre está dispuesta a colaborar en cualquier tarea y al Dr. D. Fco. Javier Pérez Trujillo por su apoyo técnico.

A la Dra. M^a Teresa Dorado del CENIM, por el análisis por Absorción Atómica.

A Ernesto Sáenz y Juan Fernando Álvarez mis compañeros de trabajo durante estos años.

A todos los Profesores y compañeros del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, que siempre han estado dispuestos a brindar su ayuda y colaboración.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS	3
1.1.1. Características de los aceros inoxidables	4
1.1.2. Obtención de aceros inoxidables austeníticos	12
a) Aceros moldeados o fundidos	12
b) Aceros laminados	15
1.1.3. Elementos aleantes de los aceros inoxidables	15
1.1.4. Tratamientos térmicos	24
a) Solubilización	24
b) Sensibilización	24
1.1.5. Aplicaciones de los aceros inoxidables austeníticos	25
a) Aplicaciones en la industria química	26
b) Aplicaciones en la industria nuclear	27
c) Aplicaciones en la industria alimentaria	28
d) Aplicaciones en los transportes	29
e) Aplicaciones en la industria de la construcción	29
f) Aplicaciones en accesorios domésticos y electrodomésticos	29
g) Aplicaciones hospitalarias y quirúrgicas	30
1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES OBTENIDOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA	31
1.2.1. Obtención de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos	34
1.2.1.1. Fabricación de polvos de acero inoxidable	34
a) Atomización	34
b) Reducción de óxidos	38
c) Descomposición térmica de una fase	38
d) Precipitación química	38
e) Deposición electrolítica	38
f) Procedimientos mecánicos	39

1.2.1.2. Propiedades de los polvos de acero inoxidable	39
1.2.1.3. Lubricación de los polvos	41
1.2.1.4. Compactación de los polvos	41
a) Compactación con matriz uniaxial	42
b) Compactación isostática en frío	43
c) Compactación por alta energía	44
d) Moldeo por inyección de polvos (PIM)	44
1.2.1.5. Características del compacto en verde	45
a) Resistencia en verde	45
b) Densidad en verde	45
1.2.1.6. Presinterización	46
1.2.1.7. Sinterización	47
a) Atmósfera de sinterización	47
b) Ciclo de sinterización	48
c) Velocidad de enfriamiento	49
1.2.2. Aplicación de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos	50
1.2.3. Resistencia a la corrosión	52
a) Efecto de la atmósfera de sinterización	52
b) Efecto del procesado mecánico	53
c) Efecto de contaminación de hierro	54
d) Efecto del carbono	54
e) Efecto del nitrógeno	56
f) Efecto del oxígeno	56
g) Efecto de la densidad del sinterizado	57
h) Efecto de los elementos de aleación	58
i) Otros procedimientos para aumentar la resistencia a la corrosión	60
 1.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ACEROS	
INOXIDABLES AUSTENÍTICOS	61
1.3.1. Corrosión por picaduras	63
a) Influencia de los elementos de aleación en la corrosión por picaduras	71

b) Ensayos normalizados en medios clorurados	74
1.3.2. Corrosión a elevada temperatura	75
a) Aspectos cinéticos	79
b) Influencia de la temperatura sobre la ley cinética	80
c) Efecto de los elementos de aleación	85
d) Técnicas para el estudio de las capas de óxido	88
1.3.3. Corrosión por ácidos orgánicos	90
1.3.3.1. Ácido fórmico	91
1.3.3.2. Ácido acético	92
1.3.3.3. Ácido oxálico	95
1.3.3.4. Ácido láctico	95
1.3.4. Ácidos inorgánicos	96
a) Ácido sulfúrico	96
b) Ácido fosfórico	98
2. OBJETIVOS	100
3. PARTE EXPERIMENTAL	103
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO	104
3.1.1. Aceros inoxidables obtenidos por vía pulvimetalúrgica	104
a) Material de partida	104
b) Compactación y sinterización	105
c) Microestructura.	106
3.1.2. Aceros inoxidables austeníticos obtenidos por colada	109
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	109
3.2.1. Estudio metalográfico	110
3.2.2. Ensayos de oxidación a elevada temperatura	110
3.2.3. Ensayos en FeCl ₃	110
3.2.4. Ensayos electroquímicos	111
3.2.5. Ensayos gravimétricos	111

3.3. MÉTODO EXPERIMENTAL	112
3.3.1. Ensayos a elevada temperatura	112
3.3.2. Ensayos en FeCl_3	112
3.3.3. Ensayos electroquímicos	113
3.3.3.1. Medios de ensayo	115
3.3.3.2. Método de la resistencia de polarización	116
3.3.3.3. Método de intersección	118
3.3.3.4. Determinación de la velocidad de corrosión	121
3.3.4. Ensayos gravimétricos	122
3.4. ESTUDIO METALOGRAFICO	123
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	124
4.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS	125
4.1.1. Corrosión en medios clorurados no oxidantes (NaCl)	125
a) Estudio electroquímico	125
b) Leyes cinéticas del proceso de corrosión	126
c) Estudio metalográfico	132
4.1.2. Corrosión en medios clorurados oxidantes (FeCl_3)	135
a) Estudio metalográfico	144
4.2. CORROSIÓN A ELEVADA TEMPERATURA	165
4.2.1. Leyes cinéticas del proceso de corrosión	169
4.2.2. Estudio metalográfico	171
4.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN ÁCIDOS ORGÁNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE (298 K)	176
4.3.1. Estudio electroquímico	176
4.3.1.1. Ácido acético	176
4.3.1.2. Ácido fórmico	190

4.3.1.3. Ácido láctico	202
4.3.1.4. Ácido oxálico	215
4.3.2. Estudio metalográfico	227
4.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN ÁCIDOS INORGÁNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE (298 K)	245
4.4.1. Estudio electroquímico	245
4.4.1.1. Ácido fosfórico	245
4.4.1.2. Ácido sulfúrico	259
4.4.3. Estudio metalográfico	271
5. CONCLUSIONES	279
5.1. CONCLUSIONES DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS	280
a) Cloruro sódico al 3%	280
b) Cloruro férrico	280
5.2. CONCLUSIONES DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA	282
5.3. CONCLUSIONES DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS A 298 K	283
6. BIBLIOGRAFÍA	287

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los mayores problemas económicos de la industria. Las pérdidas anuales se estiman en torno al 3,5% del producto nacional bruto en los países industrializados. Los aceros inoxidable austeníticos ofrecen unas características mecánicas muy favorables y, en general, pueden considerarse como uno de los grupos de materiales más resistentes desde el punto de vista de la corrosión.

Por su interés práctico, desde el punto de vista industrial, se han desarrollado numerosos tipos de aceros austeníticos con lo que se ha ido tratando de satisfacer las exigencias siempre crecientes en cuanto a materiales estructurales aplicables con garantía en los diversos sectores industriales.

El elevado coste económico asociado a la producción de piezas de geometría compleja de acero inoxidable, lleva consigo el estudio de procesos alternativos de fabricación que eviten total o parcialmente el proceso de mecanización de este tipo de aceros. Este es el caso de la obtención de aceros inoxidables por vía pulvimetalúrgica. Las principales aplicaciones de estos materiales se presentan en la industria del automóvil, alimentaria y petroquímica, aunque su uso está limitado por su menor resistencia a la corrosión en comparación con los obtenidos por moldeo. Existen, en general, pocos datos en la bibliografía de comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos, por eso es el objetivo de esta memoria realizar un estudio comparativo del comportamiento frente a la corrosión en distintos medios agresivos, en los que habitualmente se utilizan estos materiales obtenidos por colada, con los preparados por vía pulvimetalúrgica.

1.1. LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Los aceros inoxidable son un producto típico del siglo XX, y su descubrimiento se produjo en vísperas de la primera guerra mundial, entre 1912 y 1914. Sus aplicaciones se extienden a casi todas las industrias. En Alemania, al trabajar con aleaciones de Fe - Cr - Ni, el metalurgista Pasel de la empresa Krupp solicita dos patentes, una el 17 de octubre y la otra el 20 de diciembre de 1912 (concedidas en 1918), en las que se habla de aceros inoxidable austeníticos al 18% de cromo y 8% de níquel [1] .

La primera colada industrial de acero inoxidable de tipo martensítico con adición exclusiva de cromo, tiene lugar en Sheffield, Gran Bretaña, en la siderurgia Firth Brown, a cargo del inglés Brearly. El producto de esta primera colada, que contenía el 13% de cromo y el 0,35% de carbono, se empleó en la fabricación de hojas de cuchillo.

En 1914, en los Estados Unidos, se pone a punto la producción de un acero inoxidable ferrítico a cargo del investigador Dantsizen de la General Electric. En 1917, Edward Maurer, al trabajar con una aleación de Fe-Cr-8%Ni, elaborada por Benno Strauss, observó que no se corroía al estar expuesta a gases de ácidos en el laboratorio, observando además que con un tratamiento térmico de homogeneización y posterior temple en agua, se solubilizaban los carburos existentes haciendo más dúctil al material (B. Strauss era el director de la Sección Física de los laboratorios de F.A. Krupp en Essen, Alemania). Las patentes se realizaron rápidamente tanto en Alemania como en otros lugares del mundo, iniciándose su comercialización.

La presentación al público de estos materiales tiene lugar en la exposición de Malmö (Suecia), donde los metalúrgicos Maurer y Strauss, exponen los primeros aceros inoxidable producidos a escala industrial.

Las primeras aplicaciones aparecen en el sector de los motores de combustión interna, utilizándose para la construcción de válvulas durante la primera guerra mundial, extendiéndose su uso alrededor del año 1920.

Pero las primeras experiencias con aleaciones de hierro y cromo, se deben al francés Pierre Berthier, quien en 1821 encontró que eran resistentes al agua regia. Otros investigadores observaron la resistencia de esta aleación a la corrosión en agua (Mallet, 1838), a la corrosión en ácidos concentrados (Freymy, 1875), además se observó el efecto perjudicial del carbono C (se trabajaba con porcentajes del 1 %) [2].

En 1914, se producían aceros del tipo 20%Cr - 7%Ni- 0,25%C, para la Badische Anilin und Sodafabrik (BASF) y para las fábricas de amoníaco de Fritz Haber, entonces se dijo que era el material preciso en el momento necesario.

Entre 1925 y 1935, se pusieron a punto diversas técnicas para su obtención, encontrando gran acogida en la industria debido a la combinación de buenas propiedades mecánicas con una elevada resistencia a la corrosión.

En la actualidad sigue el aumento sostenido de la producción de aceros inoxidables, como puede apreciarse en la figura 1.

1.1.1. Características de los aceros inoxidables.

Los aceros inoxidables son aleaciones base hierro con cromo, carbono y níquel, y otros elementos, principalmente, molibdeno, manganeso, silicio, etc., que les confieren una resistencia particular a determinados tipos de corrosión.

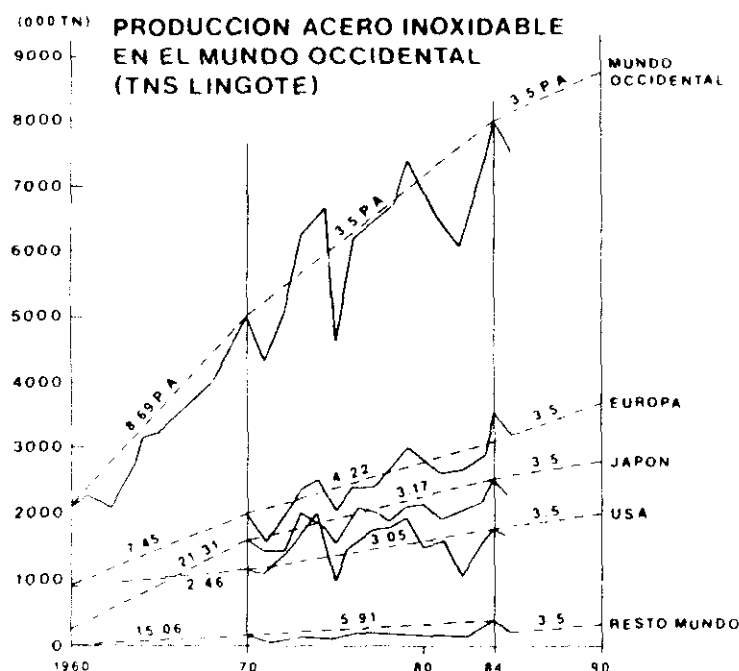


Fig. 1. Evolución de la producción de acero inoxidable en el mundo.

La proporción en cromo debe ser superior al 12% para garantizar el carácter inoxidable de la aleación [3].

Las características de buena resistencia a la corrosión se deben a la propiedad de esta aleación de pasivarse, en un ambiente suficientemente oxidante (aire por ejemplo), por medio de la formación de una película superficial de oxígeno absorbido. En estas condiciones se habla de acero inoxidable en estado "pasivo". La película pasiva vuelve a regenerarse cuando se daña, si el ambiente es lo suficientemente oxidante y si el oxígeno puede entrar en contacto con la aleación. Dicha película protege el material del ataque por corrosión.

En el caso de los aceros inoxidables austeníticos, el cromo y el níquel son con el carbono los elementos mayoritarios, y las características metalúrgicas se deben representar por los respectivos diagramas de estado Fe-Cr y Fe-Ni.

La figura 2 muestra el diagrama Fe-Cr, en el que se observa la acción alfégena del cromo, que restringe a elevadas temperaturas el campo de existencia de la austenita γ y favorece la existencia de la ferrita α (fase cúbica centrada en el cuerpo). Se observa que hasta aproximadamente un 12% Cr la existencia de un campo limitado de austenita. El aumento de la temperatura para concentraciones inferiores al 12%, produce la transformación de ferrita α a austenita γ y finalmente una nueva transformación de austenita a ferrita. Al aumentar la concentración de Cr, se observa la existencia de otra fase denominada fase sigma σ . Esta fase puede presentarse en los aceros inoxidables, especialmente en aquellos con elevado contenido en cromo. La presencia de la fase sigma en los aceros inoxidables debe considerarse perjudicial ya que confiere fragilidad y disminuye su resistencia a la corrosión.

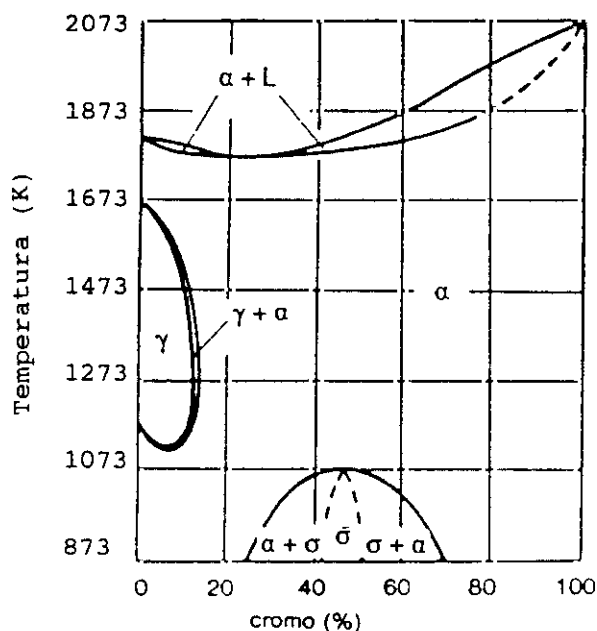


Fig. 2. Diagrama Fe-Cr.

La figura 3 muestra el diagrama Fe-Ni, donde se observa, la acción gammágena del níquel, que al contrario que el cromo, amplía el campo de existencia de la austenita, desplazando la formación de ferrita. Esto hace posible que los aceros inoxidables al Fe-Cr, con un mínimo del 8% Ni tengan una estructura austenítica estable. La presencia de otros elementos gammágenos como C, N, Cu, Mn y N en los aceros Fe-Cr-Ni, hace posible que presenten una microestructura austenítica incluso a temperatura ambiente.

Aunque a los aceros inoxidables austeníticos se les considera aleaciones ternarias, debe considerarse la influencia de otros elementos aleantes minoritarios que pueden ejercer un fuerte efecto en la estabilidad de las fases. Además algunas aleaciones pueden cambiar su microestructura cuando se efectúan tratamientos térmicos. Este es uno de los motivos por los cuales se desarrollaron los diagramas conocidos como diagramas de Schaeffler y de Delong [4,5]. Estos diagramas predicen las fases que se presentan a temperatura ambiente en procesos de soldadura mediante la utilización del níquel y del cromo equivalente a partir de los elementos presentes en una aleación (Figura 4).

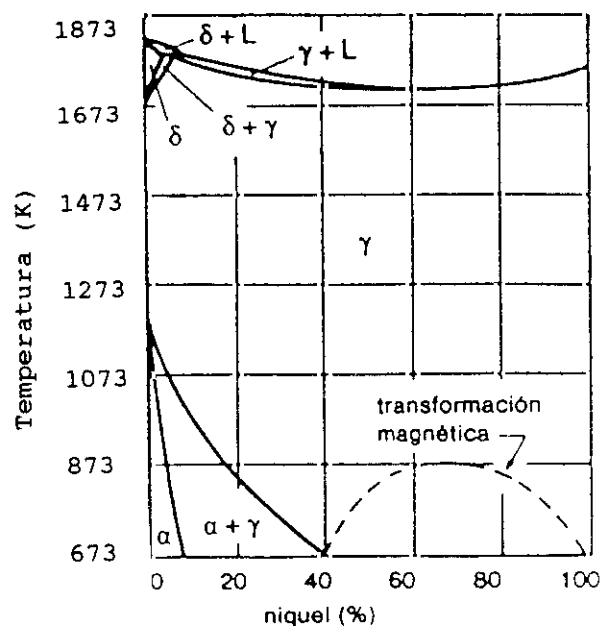


Fig. 3. Diagrama Fe-Ni.

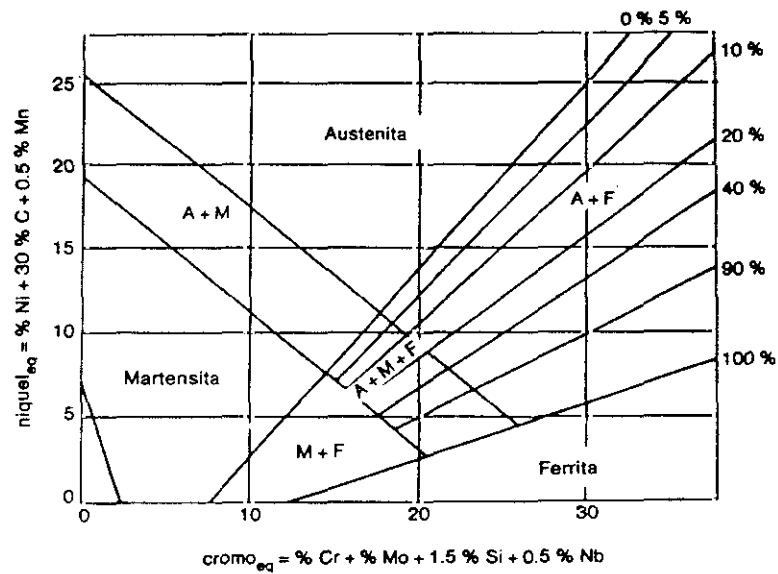


Fig. 4. Diagrama de Schaeffler.

En el eje de abscisas se representan los elementos alfégenos expresados en "equivalente cromo", mediante la expresión:

$$\text{Equivalente cromo} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (1)$$

En el eje de ordenadas del diagrama se representan los elementos gammágenos expresados en "equivalente níquel":

$$\text{equivalente níquel} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn \quad (2)$$

Los aceros inoxidables se clasifican en:

- Aceros martensíticos: Tienen un contenido de carbono entre 0,1-1 % y de cromo entre 11 y 18 %.

- Aceros ferríticos: Tienen un contenido de cromo entre 12-30%, y contenidos en carbono inferiores al 0,1 %, si bien puede aumentar al 0,25 % si el cromo se encuentra en el límite superior.
- Aceros austeníticos: Contienen cromo en proporción del 16-26%, níquel entre 8-20%, y contenidos en carbono muy bajo, inferiores al 0,15%, y que sólo pueden aumentarlo hasta el 0,25 % en casos de máximo contenido de cromo y níquel. También se incluyen los aceros en los que el níquel está sustituido por manganeso y/o por nitrógeno.
- Aceros austenoferríticos: También llamados duplex, en los que la composición (23-30% Cr - 2,5-7% Ni), está equilibrada para que junto a la austenita exista también una cierta cantidad de ferrita.
- Aceros endurecibles por precipitación.

Los aceros inoxidables austeníticos son dentro del grupo de los aceros inoxidables los de mayor uso, representando su fabricación del 65-70% del total de la de los aceros inoxidables. Siendo los austeníticos al Cr-Ni los más comúnmente empleados. En la clasificación AISI figuran como serie 300.

Los aceros AISI de la serie 300, se diferencian entre sí por la cantidad de níquel que contienen. A medida que aumenta, presentan una menor acritud durante su deformación plástica en frío. Poseen características mecánicas no muy elevadas a temperatura ambiente, y óptimas a temperaturas muy bajas, en particular la resiliencia, además de elevada resistencia a la fatiga. Los aceros AISI 316 y 317, se distinguen de los demás por la presencia de molibdeno, que les confiere una mayor resistencia a la corrosión por picadura y mejor comportamiento que los aceros del tipo AISI 304 frente a la corrosión

bajo tensión. Dada la presencia de molibdeno, ferritizante, la cantidad de níquel se aumenta convenientemente con el fin de asegurar la estabilidad de la austenita.

La tabla I muestra un resumen de las características más reseñables de los principales tipos de aceros inoxidable.

A algunos aceros se le añaden elementos estabilizantes, como titanio o niobio, y se denominan aceros estabilizados. Evitan la precipitación de carburos de cromo en el intervalo de temperatura comprendido entre 723 y 1123 K, lo que evita la sensibilización a la corrosión intergranular.

Los aceros AISI 304L y 316L, son dos variantes del AISI 304 y 316 respectivamente en las que el carbono está en cantidades inferiores al 0,03 %, lo que conduce a aumentar el tiempo necesario para que se produzca la precipitación de carburos de cromo en el intervalo de temperatura antes mencionado.

Estos aceros monofásicos austeníticos son endurecidos por deformación en frío, presentan buenas características de tenacidad y temperaturas inferiores a la ambiente, mejoran sus características de resistencia, mientras disminuyen el alargamiento y la estricción.

Tabla I: Principales características de algunos aceros inoxidables austeníticos al Fe-Cr-Mn (serie 200) y Fe-Cr-Ni (serie 300).

DESIGNACIÓN	CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS				Temp. de Fusión (K)	COMPOSICIÓN (% en peso)							
	R _{máx} MPa	R _{p0,2} MPa	A %	HB		Cr	Ni	Mo	C _{máx}	Mn _{máx}	Si _{máx}	P _{máx}	N _{máx}
AISI 201	650-850	300	40	192	1673-1693	16-18	3,5-5,5	--	0,15	5,5,-7,5	1,0	0,06	0,25
AISI 202	630	300	40	192	---	17-19	4-6	--	0,15	7,5-10	1,0	0,06	
AISI 301	600-750	220	45	194	1673-1693	16-18	6-8	-	0,15	2,0	1,0	0,045	
AISI 302	570-720	210	45	192	1673-1693	17-19	8-10	-	0,15	2,0	1,0	0,045	
AISI 304	550-700	200	45	188	1673-1728	18-20	8-10,5	--	0,08	2,0	1,0	0,045	
AISI 316	550-700	210	40	203	1643-1673	16-18,5	11-14	2,5-3	0,07	2,0	1,0	0,045	
AISI 304L	530-680	180	45	188	1673-1728	18-20	8-12	--	0,03	2,0	1,0	0,045	
AISI 316L	530-680	200	40	203	1643-1673	16-18	10-14	2-3	0,03	2,0	1,0	0,045	
AISI 310	550-570	230	40	197	1673-1728	24-26	19-22	--	0,25	2,0	1,5	0,045	
AISI 321	630min	280	45	187	1673-1703	17-19	9-12	--	0,08	2,0	1,0	0,045	Ti < 0,8

R_{máx}: resistencia máxima

A (%): alargamiento

R_{p0,2}: límite elástico del 0,2%.

1.1.2. Obtención de aceros inoxidables austeníticos.

Los aceros inoxidables se emplean en forma de diversos tipos de productos, los que pueden subdividirse en dos grandes categorías: los productos que después de la colada requieren de procesos de deformación para adquirir su forma final, tales como los laminados, forjados, extruidos, etc., y los que adquieren su forma final al ser colados en un molde, denominados moldeados o fundidos. Por ser de interés para este trabajo los aceros moldeados y los laminados nos referiremos brevemente a la forma de preparación de ambos [1,6].

a) Aceros moldeados o fundidos.

Se fabrican, comúnmente, mediante un horno eléctrico de inducción, a partir de la refusión de una carga muy seleccionada de chatarra de acero inoxidable y de material complementario.

Los procesos mas comunes de producción de acero inoxidable consideran cuatro etapas fundamentales, las cuales, dependiendo del proceso de fabricación se pueden solapar. Estas etapas son:

1ª Etapa: Carga y fusión del material.

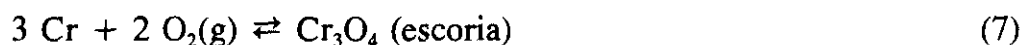
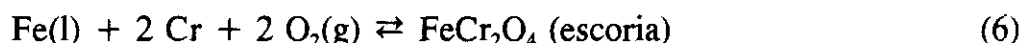
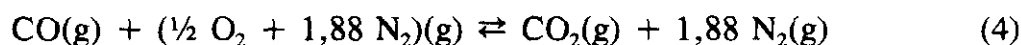
Se introduce en un horno eléctrico una carga que contiene acero inoxidable, trozos de acero al carbono, cromo, níquel y molibdeno, en distintas proporciones de acuerdo al tipo de producto que se desee obtener. El fósforo que se añade en el proceso de carga permanece hasta el producto final; el fósforo es un elemento perjudicial para el acero, y es importante eliminarlo o minimizar su concentración en los materiales de carga. Debido a que en los aceros inoxidables normalmente se requieren niveles controlados de carbono,

la siguiente etapa a realizar es la descarburización.

2ª Etapa: Descarburización.

Se ejecuta mediante la inyección de oxígeno por medio de una lanza de oxígeno, con el fin de obtener un determinado porcentaje de carbono y un buen nivel de temperatura. En esta etapa se produce la oxidación de elementos tales como el Cr, Si, Fe, que es necesario recuperarlos en la etapa de reducción.

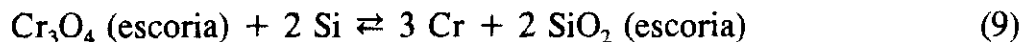
Algunas de las siguientes reacciones se presentan en la descarburización:



3ª Etapa: Reducción.

El fundido en la etapa anterior, queda saturado de oxígeno, debe desoxidarse con el objeto de recuperar Cr y otros elementos aleantes, disminuyendo de esta forma, la pérdida de estos elementos. Esta operación se realiza mediante la adición de agentes reductores como FeCrSi, FeSi, FeMnSi y FeCr con contenidos bajos de C. El FeSi se utiliza en el caso de obtener aceros inoxidables con muy bajos niveles o libre de níquel.

La principal reacción que se produce es la reducción del cromo



4ª Etapa: Acabado.

Se adicionan aleantes y desulfurantes (como CaSi, FeSi). Los aleantes deben de añadirse de una forma cuidadosa debido a que pueden disolverse y quedar retenidos en la escoria.

A continuación se realiza la colada en un molde con la forma que se desee obtener.

b) Aceros laminados.

El proceso de preparación es similar al de los aceros moldeados en cuanto a las etapas que se realizan, diferenciándose en que la capacidad de los hornos eléctricos usados para productos que deben ser laminados, forjados o extruidos, etc, es mucho mayor. Los hornos que se utilizan son el horno eléctrico de arco, que empieza a ser sustituido por nuevos métodos, como el proceso en vacío, el proceso del convertidor argón-oxígeno-decarburizado (AOD) y el proceso del convertidor CLU (Creusot-Loire-Uddeholm).

Los aceros inoxidables austeníticos laminados se elaboran mediante la deformación en caliente de un lingote a una temperatura mayor a los 1223 K, para evitar la precipitación de carburos. También se laminan a una temperatura inferior pero controlando que no se deteriore el material.

1.1.3. Elementos aleantes de los aceros inoxidables austeníticos.

Los elementos aleantes de los aceros inoxidables austeníticos además de proporcionarles buenas propiedades mecánicas así como de resistencia a la corrosión, deben adicionarse en cantidades tales que la estructura austenítica no se altere, y los porcentajes de ferrita delta (δ) se mantengan dentro de unos niveles tales que permitan procesos de fabricación óptimos. Industrialmente es conocido el efecto beneficioso de bajos porcentajes de ferrita δ en los procesos de solidificación y de colada continua, ya que si sólo se tuviera matriz austenítica se presentarían grietas de solidificación. Porcentajes elevados de ferrita δ , disminuyen la ductilidad a altas temperaturas dificultando los procesos de laminación en caliente [7].

Los aceros inoxidables austeníticos en función de la concentración de elementos aleantes, presentan una extraordinaria resistencia a distintos medios agresivos.

Dentro de los elementos aleantes típicos en los aceros inoxidables austeníticos se encuentran el cromo (% Cr: 13-25), níquel (%Ni: 7-25), manganeso (%Mn: 1-10) y silicio (%Si: 0,5-3), además de otros que aparecen en concentraciones menores como el carbono (%C: 0,01-0,25), molibdeno (%Mo \leq 3%), nitrógeno (%N \leq 0,25%), titanio (%Ti \geq 5% C), niobio (%Nb \geq 10% C). Además suelen incluir como impurezas, elementos tales como fósforo (%P: 0,01-0,2) y azufre (%S: 0,03-0,15).

Una buena selección de un acero inoxidable llevará consigo el conocer la influencia de los elementos aleantes en el comportamiento del material ante un determinado tipo de sollicitación ya sea mecánica, de un medio agresivo o la combinación de ambas. Pequeños cambios en la concentración de elementos residuales, ya sean dispersados uniformemente en la matriz o concentrados en

el límite de grano, pueden tener efectos importantes en la susceptibilidad de estos materiales a distintos tipos de corrosión, en especial a la corrosión intergranular y por picaduras.

A continuación se detallan algunas de las principales características, tanto mecánicas como de comportamiento en medios agresivos, que proporcionan los distintos elementos presentes en los aceros inoxidables austeníticos.

- Cromo

Es un elemento cúbico centrado en el cuerpo y estabilizador de la ferrita (acción alfégena). Los aceros se catalogan como inoxidables debido a la presencia de Cr, el cual es el elemento básico en la formación de la capa pasiva de estos materiales. Aunque la adición de pequeñas cantidades de Cr en un acero generalmente aumenta la resistencia a la corrosión, se precisa entre un 12-14% de este elemento para que el acero sea considerado como inoxidable. En estas condiciones se forma una película muy fina y adherente (pasiva) de óxido de cromo Cr_2O_3 sobre la aleación, que la protege contra la corrosión. En general cuanto mayor sea el contenido de Cr tanto más aumenta la resistencia a la corrosión del material, tanto a bajas como a elevadas temperaturas. Esta película aísla al acero del medio agresivo y actúa como película protectora. La resistencia a la corrosión se desarrolla específicamente en medios oxidantes, en los cuales es factible la formación del Cr_2O_3 . Sustancias reductoras, como los ácidos clorhídrico y fluorhídrico, atacan rápidamente a los aceros inoxidables, porque no se forma fácilmente la capa pasiva.

Entre las propiedades que este elemento puede comunicar a la aleación, están principalmente, la resistencia a la corrosión ya comentada, el aumento

del límite elástico, tenacidad, resistencia a la fatiga, y una mejora de la resistencia mecánica a elevadas temperaturas.

El Cr aumenta la solubilidad del C en la austenita, y tiene una marcada tendencia a precipitar en forma de carburos y nitruros si el C y el N están presentes en cantidades suficientes. Cantidades elevadas de Cr disminuyen la solubilidad de fósforo en aleaciones austeníticas [8].

- Níquel

El Ni es un metal cúbico centrado en las caras que se añade a los aceros inoxidable como estabilizador de la austenita. El Ni aumenta la resistencia al ataque de los ácidos reductores y de los ácidos de bajo poder oxidante. Aumenta la resistencia mecánica de las aleaciones a elevadas temperaturas y facilita la soldabilidad. Este aumento en la resistencia a altas temperaturas depende de la composición, si la aleación tiene N la influencia del Ni no es notoria. La adición de Ni permite un contenido más elevado de Cr, y disminuye la solubilidad del C, por lo que la susceptibilidad a la corrosión intergranular por la presencia de carburos de Cr aumenta con el contenido de Ni. El Ni no es un elemento formador de carburos.

Para contenidos de Ni mayores al 13%, disminuye el efecto de endurecimiento por deformación, facilitando la deformación de estos materiales. Aumentos del contenido en Ni del 8 al 12%, en aceros inoxidable con 18% Cr, tienen poco efecto en la resistencia a la picadura en ambiente marino, aunque se menciona que mejora la resistencia a la corrosión en HCl. El Ni aumenta la capacidad para pasivarse en H_2SO_4 de los aceros inoxidable, aunque a niveles del 10% o mayores, este efecto es ocultado por el hecho de que el níquel alcanza el potencial de pasivación. Aumenta el potencial de reposo y el de Flade, también el potencial crítico de corrosión, aunque este

último efecto depende también de la concentración de Cr [9].

- Manganeso

El Mn, es un elemento estabilizador de la austenita, y se adiciona en los aceros inoxidable con bajo contenido en Ni para paliar la deficiencia de éste. Sin embargo no puede reemplazarlo totalmente, porque la solubilidad del Cr disminuye con el aumento del contenido en Mn, pudiéndose presentar la precipitación de otras fases, como la α' (Cr_3Mn_5), a elevados porcentajes de Mn. En general la adición de este elemento mejora la resistencia y la dureza debido a que es necesario añadir C o N para mantener estable a la austenita.

El Mn disminuye fuertemente la segregación de S, debido a que el S tiende a formar sulfuros de manganeso MnS, mejorando de esta forma la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable [10]. El Mn al igual que el Cr aumenta la solubilidad del nitrógeno.

- Silicio

Es un elemento alfégeno, mejora la resistencia a la oxidación ya que es capaz de aumentar la adherencia de la película pasiva cuando se expone a elevadas temperaturas, al igual que el cobre. Mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en MgCl_2 debido a la formación de una capa protectora de silicato de magnesio.

Si la concentración es excesiva, del orden del 3-5,5%, en aceros 18-8, favorece la formación de ferrita δ , mejorando la resistencia a la corrosión por picadura. Al aumentar el porcentaje de silicio del 0,05% al 0,5%, se observó que el Si tiene un pequeño efecto en la sensibilización de las aleaciones AISI 304, expuestas al ensayo Huey. Si se aumenta el contenido de Si de 0,5% al

6,75%, la velocidad de corrosión aumenta, debido a que desplaza al C hacia el límite de grano lo que induce a la corrosión intergranular, por lo que cuanto menor sea su concentración, mayor es la resistencia a la corrosión intergranular [11-13]. En caso de trabajar en medios altamente oxidantes que contienen iones metálicos de elevada valencia, como el Cr^{6+} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), Mn^{7+} (MnO_4^-), Fe^{3+} , Ce^{4+} , V^{5+} (en el ácido nítrico), el efecto del Si es mas complejo, no encontrándose ataque intergranular a bajas concentraciones ($\% \text{Si} < 0,1$), ni a niveles elevados ($\% \text{Si} > 2$). Sin embargo se presentan velocidades elevadas a contenidos de Si del orden del 0,7%.

El Si mejora la resistencia mecánica y disminuye la ductilidad. Además debido a la mejora del comportamiento frente a la corrosión en distintos medios, aparece como un elemento de aleación atractivo, aunque sus efectos aún no han sido estudiados en profundidad.

- Carbono

El C es un elemento que siempre está presente en los aceros en mayor o menor proporción y les confiere alta resistencia, dureza y templabilidad. Sin embargo, el aumento de su concentración está asociado a una elevada fragilidad y mala soldabilidad, por lo que se suele llegar a una concentración de compromiso para aceros de baja aleación.

El C es un elemento fuertemente estabilizador de la austenita, siendo de treinta a treinta y cinco veces más efectivo que el Ni, por lo que los aceros austeníticos de muy bajo contenido en C, necesitan mayor cantidad de Ni. Sin embargo, al ser formador de carburos, su presencia en cantidades elevadas puede provocar un aumento de la susceptibilidad a la corrosión intergranular, aspecto que se tratará en un apartado posterior. Por lo tanto, el C si bien podría suponer un ahorro de Ni tiene limitada su concentración en los aceros

inoxidables.

- Cobre

Es un elemento estabilizador de la austenita, inhibidor de la ferrita δ , y que añadido a los aceros inoxidables suministra cierta nobleza a la aleación, al ser un elemento más noble que el hierro. El Cu es soluble en los aceros inoxidables austeníticos hasta cantidades del 5%. Aumenta la adherencia de la película pasiva cuando el acero se expone a elevadas temperaturas. Proporciona una mayor resistencia a la corrosión a los aceros sometidos a la acción del ácido fosfórico y sulfúrico [14].

- Nitrógeno

Es un elemento fuertemente estabilizador de la austenita, aunque en general esta presente en porcentajes bajos, no superiores al 0,25% para evitar problemas en el procesamiento de estos aceros. Su contenido también se encuentra limitado debido a su tendencia a formar nitruros de cromo Cr_2N que disminuyen la resistencia a la corrosión intergranular [15].

El N aumenta la resistencia de la matriz, así como la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, de forma análoga a como lo hace el C.

- Molibdeno

Es un elemento estabilizador de la ferrita, con un carácter alfégeno similar al Cr, en consecuencia al estar presente en la acero AISI 316, el contenido en Cr se reduce al intervalo del 16-18% y el del Ni aumenta al del 10-14%, para mantener una estructura totalmente austenítica. El Mo dificulta la precipitación de carburos, hace que la pasividad adquirida por el Cr se haga

efectiva en medios donde no lo es, por ejemplo mejora la resistencia al ataque de los ácidos sulfúrico, sulfuroso, ácidos orgánicos, y medios que tienen cloruros mejorando su resistencia a las picaduras por la formación de un hidróxido insoluble y estable que incluye dentro de su red al ión cloro; aunque no mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en aceros inoxidable del tipo AISI 304. Sus efectos beneficiosos parece que disminuyen con la adición de Ni, lo que favorece la formación de las fases sigma, Laves y Chi.

El Mo es muestra tendencia a la transpasividad, disminuye la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable en medios fuertemente oxidantes (como el ensayo Huey), aún en aceros con bajos contenidos en C (serie L). En el ensayo Strauss la presencia de 2% Mo disminuye la tendencia a la sensibilización.

En cuanto a las propiedades mecánicas, contrarresta la fragilidad de revenido y mejora la resistencia a la fluencia a elevadas temperaturas, así como la resistencia a la tracción, límite elástico y templabilidad.

- Azufre y Fósforo

Estos dos elementos están siempre presentes en todos los aceros, como impurezas derivadas del propio proceso de obtención. Son perjudiciales, salvo en contadas excepciones, ya que confieren fragilidad a los aceros.

El P es la segregación más importante de los aceros inoxidable, teniendo un papel muy importante en la corrosión en medios oxidantes, como en el ensayo Huey. Este hecho no se detecta en el ensayo Strauss. Se segrega en límite de grano disminuyendo la resistencia a la corrosión intergranular, y puede encontrarse en forma de compuesto o en forma elemental [16,17]. Para el fósforo, se observa que al sensibilizar un acero entre 873 y 973 K, aumenta

la presencia de fósforo en límite de grano debido que al ser menos soluble en la matriz austenítica con porcentajes altos de Cr, el P difunde hacia las zonas empobrecidas en Cr (este hecho aumenta fuertemente la corrosión del material en determinados medios). A medida que aumenta el tiempo de tratamiento la concentración de fósforo llega a un máximo para luego disminuir. Este último hecho esta asociado a la reposición de Cr que difunde hacia las zonas empobrecidas [10]. La presencia de C y de N retardan la precipitación de P en límite de grano, además para un %C del 0,019% no se produce corrosión intergranular en el ensayo Strauss modificado para contenidos de $P < 0,07\%$, $N < (0,035-0,147)\%$, y $S < (0,004-0,037)\%$ [18].

El S, al igual que el P, se segrega claramente en los límites de grano de los aceros inoxidable acelerando los procesos de corrosión intergranular. El S se puede encontrar en forma de sulfuros en la matriz y en el límite de grano hacia donde se desplaza por el crecimiento de los carburos de cromo. También se encuentra S elemental en los límites de grano [10].

El S, además tiene tendencia a combinarse con Mo y Mn, provocando que la concentración efectiva de estos elementos disminuya.

- Elementos formadores de carburos

Para evitar que tenga lugar la precipitación de carburos de cromo, que empobrecen localmente al material en Cr, se añaden a los aceros inoxidable elementos tales como titanio (Ti), vanadio (V), niobio (Nb) y tántalo (Ta). Los carburos de Ti y Nb tienen mayores energías libres de formación que los carburos de cromo, por lo que son más estables; así el Ti y el Nb reaccionan preferentemente con el C, evitando la formación de carburos de cromo y asegurando, de este modo, la ausencia de variaciones de composición de Cr en la región próxima al límite de grano cuando el material es calentado dentro

del intervalo de temperaturas de sensibilización.

Adiciones de Ti del 0,13%, de circonio del 0,14% o de V del 0,13%, no producen ningún efecto en el retraso de la precipitación de carburos en un acero inoxidable austenítico 18Cr-10Ni-N, mientras que adiciones de 0,07% de Nb retardan la precipitación de carburos. Esto se debe a que al tener los nitruros de niobio un menor tamaño y una mayor densidad que los nitruros de Ti, Zr y V, dificultan la fácil difusión del C [19].

Los carburos de titanio, presentes en los aceros estabilizados con Ti (AISI 321), se pueden atacar en medios fuertemente oxidantes, como el del ensayo Huey, por lo que algunas veces se prefieren los aceros estabilizados con Nb (AISI 347).

Adiciones de Ti al acero AISI 304, pueden eliminar la susceptibilidad a la corrosión intergranular por la precipitación de carburos de titanio más estables, sin embargo estas adiciones pueden reducir fuertemente el tamaño de grano y favorecer la formación de fase sigma, por lo que se recomienda un buen tratamiento de estabilización para prevenir ambas circunstancias, recomendándose tratamientos térmicos de 1 a 4 horas a temperaturas comprendidas entre 1153 y 1223 K [20].

La adición de Nb, hasta porcentajes del 0,8%, aumenta la segregación de P, esto se debe a que el Nb al reaccionar con el C reduce su actividad por la formación de carburos y reduce a su vez la competencia del P con el C por ocupar zonas en límite de grano [10].

1.1.4. Tratamientos térmicos.

a) Solubilización.

Consiste en calentar el acero a una temperatura suficientemente alta para eliminar las alteraciones estructurales debidas a procesos de fabricación, mantenerlo a esa temperatura durante el tiempo necesario para solubilizar todos los carburos, y enfriarlo con suficiente velocidad como para evitar una nueva precipitación de los carburos. Con este tratamiento, el acero logra el estado de máximo ablandamiento.

La tabla II muestra valores de intervalos de solubilización para algunos tipos de aceros.

b) Sensibilización.

Se efectúa sólo con el fin de ensayar la posible susceptibilidad de un acero inoxidable austenítico a la corrosión intergranular. El tiempo necesario para sensibilizarlo depende de la temperatura, del contenido en carbono y de la presencia o no de elementos estabilizantes.

DESIGNACIÓN AISI	TEMPERATURA (K)
201,202	1283-1393
301, 302, 302B, 303, 303Se	1283-1393
304, 305,308	1283-1393
304L	1283-1393
309, 309S	1313-1393
310, 310S	1313-1338
314	1313-1393
316	1313-1393
317	1338-1393
316L, 317L	1313-1378
321	1228-1338
347,348	1253-1338

Tabla II. Temperaturas de solubilización para distintos tipos de aceros inoxidables.

1.1.5. Aplicaciones de los aceros inoxidables austeníticos.

Los campos donde tienen aplicación los aceros inoxidable austeníticos, son realmente numerosos. Trataremos en este apartado la aplicación en algunos sectores específicos como son:

- Aplicaciones en la industria química.
- Aplicaciones en la industria nuclear.
- Aplicaciones en la industria alimentaria.

- Aplicaciones en los transportes.
- Aplicaciones en la industria de la construcción.
- Aplicaciones en accesorios domésticos y electrodomésticos.

Es de importancia resaltar que uno de los aceros de mas conocidos es el AISI 304, al que se le denomina el acero inoxidable de las "múltiples aplicaciones", usándose en casi todas las industrias.

a) Aplicaciones en la industria química.

Las mayores aplicaciones recaen en los aceros AISI 304, 316, 304L, 316L, CF-8, CF-8M, mencionándose a continuación algunas recomendaciones específicas para distintos medios.

- En ácido nítrico: AISI 304, 304L, 347.
- En ácido sulfúrico, se usan para bajas concentraciones de ácido.
- En compuestos orgánicos, se usan sin ningún problema, excepto cuando contengan cloruros.
- En compuestos alcalinos, uso con precauciones debido a que se puede producir corrosión bajo tensión.
- En ácido clorhídrico, no se usan.
- En ácido fosfórico, se usan para soluciones calientes con concentraciones hasta del 40%, el AISI 316L y el AISI 317L. El AISI 304L se usa en un intervalo restringido de concentraciones.

b) Aplicaciones en la industria nuclear

El empleo de los aceros inoxidables en las instalaciones nucleares se deriva predominantemente de las siguientes propiedades de los mismos:

- No modifican sustancialmente sus características de tenacidad (alargamiento y resiliencia) aunque estén sometidos a una radiación de neutrones prolongada.
- No contienen proporciones elevadas de elementos cuyos isótopos permanezcan radioactivos durante períodos prolongados.
- Presentan un valor de absorción de neutrones suficientemente bajo para no impedir, teniendo en cuenta la posibilidad de utilizar paredes bastante delgadas, el flujo neutrónico en torno al combustible.
- Su acabado no es fruto de un revestimiento externo superpuesto, sino por el contrario de una eliminación de las irregularidades superficiales, para poder conseguir, incluso en superficies internas de tuberías, un abrillantado muy cuidadoso, para facilitar el movimiento de los fluidos.

Esta serie de propiedades se unen a las ya comentadas de resistencia a la corrosión para excluir toda posibilidad de fuga de material radioactivo y reducir al mínimo las probabilidades de averías y de interrupciones de funcionamiento. El acero inoxidable AISI 304L, uno de los materiales estudiados en este trabajo de investigación, encuentra sus principales aplicaciones en las siguientes secciones de una instalación nuclear:

- Mandos de barras de control.
- Intercambiadores de calor y generadores de calor.
- Equipos de reaprovisionamiento de combustible.
- Piscinas de combustible agotado.
- Chapas espesas para tanques del moderador.
- Tubos guía para barras de control.

c) Aplicaciones en la industria alimentaria.

La aplicación de los aceros inoxidable en la industria alimentaria está basada en una propiedad que les es particular: su higienicidad, conseguida como suma de diversas características:

- Compacidad superficial exenta de porosidades.
- Gran resistencia a choques y sollicitaciones mecánicas.
- Elevada resistencia a las variaciones térmicas bruscas.
- Ausencia de revestimientos protectores frágiles y deteriorables.
- Elevada resistencia a la corrosión.
- Óptima facilidad de limpieza en tiempo y superficie, entendiéndose como tal la facilidad de eliminar las bacterias, y la baja retentividad de las mismas.

La resistencia a la corrosión típica de estos materiales actúa de dos modos diferentes: por un lado hace que los aceros inoxidable no se corroan y por lo tanto garantizan la atoxicidad de las sustancias alimenticias y por otro lado permiten emplear medios, incluso muy enérgicos, de limpieza y descontaminación.

En cuanto a la cesión o migración de elementos metálicos pesados de las paredes de instalaciones o utensilios a las sustancias tratadas, el tema ha sido estudiado por A. Sampaolo y col [21] y los valores determinados son muy limitados. En particular, estos valores son función del estado superficial y de la relación superficie/volumen. Las cesiones son tanto menores cuanto más liso es el acabado de la pared y menor es la relación entre la superficie interesada por el contacto y el volumen de alimento contenido entre las paredes.

d) Aplicaciones en los transportes.

La utilización de los aceros inoxidables en los transportes se entiende no sólo como empleo de materiales resistentes a la corrosión y por ello inalterables en el tiempo, sino, frecuentemente también como materiales estructurales que permiten aligerar las estructuras portantes.

Cuando el transporte es de materiales corrosivos, el criterio de selección está sustancialmente vinculado con las características de agresividad del producto transportado. Conviene en todo caso considerar que la ventaja ofrecida por los aceros inoxidables tanto en el transporte de alimentos como de materiales agresivos es la seguridad contra la contaminación del producto transportado, que deriva particularmente de la ausencia de un revestimiento protector deteriorable.

e) Aplicaciones en la industria de la construcción.

Dentro de los principales criterios de aplicación se encuentran el que son materiales que requieren de muy poco mantenimiento, siendo de aplicación común en las grandes ciudades donde el nivel de contaminación es muy alto. Sus aplicaciones se centran en exteriores de edificaciones, pasadizos, ascensores, piscinas, etc., siendo el acero más usado el AISI 304.

f) Aplicaciones en accesorios domésticos y electrodomésticos.

En las aplicaciones de este sector se exige generalmente a los aceros inoxidables las siguientes características:

- Robustez, higiene, fácil limpieza, además de un buen aspecto estético para las baterías de cocina, vajillas, cubertería, cuchillería,

fregaderos y planchas exteriores de electrodomésticos y cocinas.

- Higiene y resistencia a la corrosión para las piezas internas de electrodomésticos.
- Buen aspecto estético y robustez para muebles y equipamientos.
- Resistencia a la corrosión para los servicios tecnológicos domésticos, como calderas de calefacción y hervidores.

g) Aplicaciones hospitalarias y quirúrgicas.

En este campo, su uso está ligado a sus características higiénicas, y particularmente en cuanto a sus aplicaciones en el interior del cuerpo humano, por su resistencia a la corrosión y resistencia mecánica, lo que permite realizar prótesis suficientemente ligeras. Hay tres sectores principales:

- Equipamientos hospitalarios.
- Instrumental quirúrgico.
- Prótesis y medios de fijación.

1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES OBTENIDOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA.

La pulvimetalurgia (P/M) es una rama de la metalurgia que puede ser definida como la tecnología y arte de producir polvos metálicos y usarlos para construir objetos modelados a gran escala.

La técnica más antigua conocida se remonta a la sinterización para la cocción de vasijas. Se puede considerar la pulvimetalurgia como una incorporación a la metalurgia de los métodos utilizados por los ceramistas. La soldadura por forja, que reunía en una sola pieza fragmentos, partículas o virutas del metal incandescente, por simple unión y forja en caliente, también podría considerarse como un precedente. Este procedimiento se empleó en la antigüedad y en la Edad Media para la fabricación de espadas de gran dureza. Los egipcios utilizaron los principios de la pulvimetalurgia para fabricar objetos de hierro, al igual que los incas para realizar joyas de platino [22,23].

El desarrollo de la pulvimetalurgia como técnica de aplicación industrial, aparece por primera vez con el científico ruso P. Sobolevsky en 1826 con la fabricación de lingotes de platino, compactando y reduciendo los polvos metálicos. En Inglaterra aparece un método similar atribuido a Wollaston (1829). También fue usado este método por Staite para la preparación de iridio puro. Auer Von Welsbach, en 1900 aplicó el osmio para la fabricación de filamentos de lámparas obtenidos a partir de polvos, que se aglutinaron y después se sinterizaron por calentamiento como consecuencia del paso de la corriente eléctrica [24,25]. En 1910, Coodlige, sustituye el osmio por wolframio. Este método continúa siendo aceptado actualmente, con muy pocas modificaciones. Los polvos de óxido de wolframio, muy finos, se reducen con hidrógeno. A continuación se compactan y se presinterizan a 1423

K. Finalmente se sinterizan a unos 3000 K.

En 1920, se empezaron a fabricar bronce porosos autolubrificantes, así como aleaciones de carburo de wolframio aglomeradas con cobalto, comercializadas con el nombre de vidias, de gran utilidad en la herramientas de corte.

Aunque el uso comercial de materiales P/M se remonta al comienzo del siglo XX, la mayoría de los materiales P/M se desarrollaron durante las cuatro primeras décadas (carburos cementados, contactos eléctricos de composites, rodamientos de bronce y composites de fricción), y no plantearon problemas con relación a la resistencia a la corrosión en su medio de servicio. Con la aparición de partes sinterizadas base Fe en 1940, la pulvimetalurgia comienza a competir con otras técnicas de conformación de metales, tales como fundición o forja. El rápido aumento en la utilización de polvos de Fe y Cu desde 1940 a 1970 está asociado al comienzo de la producción en serie en la industria del automóvil, y el éxito de la tecnología P/M se basó principalmente tanto en el ahorro de material como de la mano de obra. A partir de 1950, con el crecimiento de la industria y el desarrollo de los sinterizados, se solicitó a éstos la mejora de la resistencia a la corrosión, que condujo al desarrollo de varios tratamientos superficiales de sinterizados base hierro y aceros (tratamiento de vapor, impregnación con aceites, plásticos y ceras, metalización, galvanizado) y empleo de aceros inoxidables.

En 1930 aparecen los primeros antecedentes de preparación de productos pulvimetalúrgicos de aceros inoxidables, a través de la Hardy Metallurgical Company, donde se mezclaron polvos de Fe, Cr, y Ni en proporciones similares a la de los aceros AISI 304. Se obtuvo una estructura austenítica con buenas propiedades mecánicas, sinterizando durante 44 h a 1573 K, lo que les hizo totalmente antieconómicos.

En 1942, J. Wulff preparó polvos de aceros inoxidables a partir de un acero AISI 304 laminado, con un contenido elevado en carbono, al que sensibilizó a una temperatura comprendida entre 773 y 1023 K, lo que favoreció la precipitación de carburos. El material se colocó en una disolución de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ a ebullición, que provocó su desintegración. El problema principal que se presentó fue la dificultad para prensar por lo que se obtenía una resistencia en verde baja. Las primeras piezas de aceros inoxidables P/M se hicieron por este método.

A finales de la década de los 40, Vanadium Alloys Steel Company (VASCO), producía polvos de aceros inoxidables prealeados mediante un proceso de desintegración rotatorio. Posteriormente descubrieron la técnica de atomización en agua (Batten y Roberts). A mediados de los años 50, VASCO producía 40 Tm/año de polvo de aceros inoxidables.

Con el desarrollo de los materiales P/M de densidad completa o máxima en los años 1950-1960, y particularmente con la aparición de la tecnología de solidificación rápida en años recientes, quedó claro que el proceso P/M además de reducir costes de trabajo y ahorro de material, también produce materiales cada vez mejores. Las mejoras microestructurales asociadas con la tecnología P/M fueron responsables del aumento significativo en las propiedades mecánicas, magnéticas, maquinabilidad y resistencia a la corrosión.

En la primera década de rápida comercialización, el uso de los aceros inoxidables sinterizados (P/M) aumentó a una velocidad de casi un 20% anual, hasta llegar a 2000 Tm por año en 1973 en el Mercado Norteamericano. Durante este período, los mayores esfuerzos de desarrollo fueron dirigidos a mejorar las propiedades de compactación de polvos de acero inoxidable atomizados en agua. El interés en la resistencia a la corrosión aumentó cuando

el mercado llegó a su apogeo en el consumo (3000 Tm por año).

Aunque los requerimientos para mejorar la resistencia a la corrosión fueron mejor definidos, el conocimiento básico de los mecanismos de corrosión está todavía en sus principios. Hay muchos factores que distinguen los aceros inoxidable sinterizados de los fundidos, pero el hecho diferencial está en que la resistencia a la corrosión de los sinterizados está influida por el proceso de sinterización.

1.2.1. Obtención de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

En la figura 5, se muestran las diferentes etapas llevadas a cabo para la obtención de un producto pulvimetalúrgico. En general comprende los siguientes procesos:

1.2.1.1. Fabricación de polvos de acero inoxidable.

El producto de partida para la obtención de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos son los polvos metálicos. Sus características están íntimamente relacionadas con el método de obtención. Los principales métodos de obtención se describen a continuación:

a) Atomización.

La técnica de atomización por gas es una de las más empleadas actualmente y con la que se consiguen mejores productos finales [26-28]. El atomizado es la desintegración de un metal fundido en gotas de pequeño tamaño, al serle aplicado un flujo convergente de agua, gas o vapor. Se usa

normalmente agua a presiones aproximadas de 13,8 MPa, donde a mayor presión menor tamaño de partícula. El agua produce las formas más irregulares, mientras que los gases inertes y el vapor generan formas redondeadas. Los polvos de mayor uso tienen un tamaño menor de 150 μm conteniendo del 35-50% de partículas con un tamaño menor de 44 μm [29].

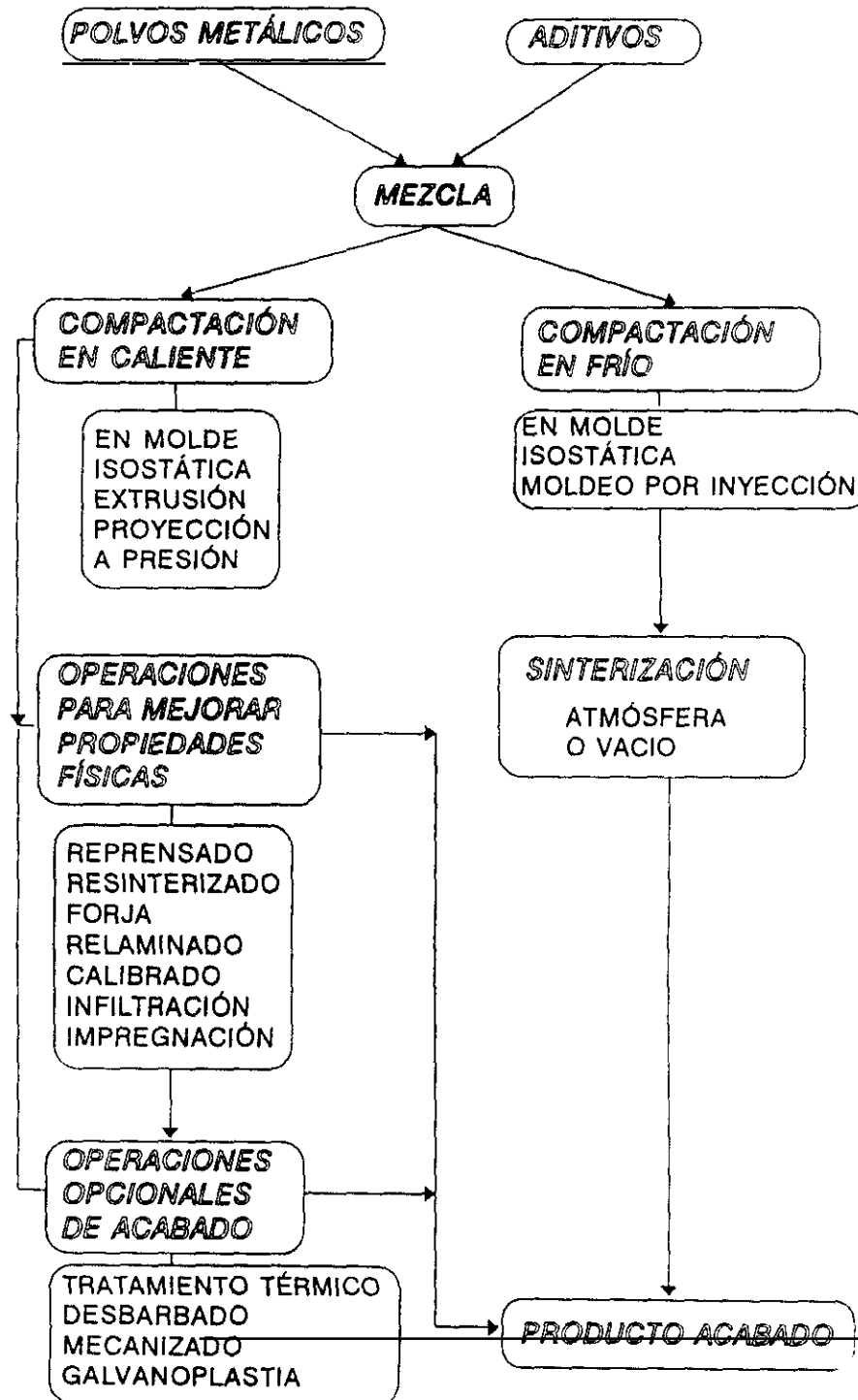


Figura 5. Etapas de obtención de un producto pulvimetalúrgico.

Se están investigando métodos nuevos, mediante los cuales se consiguen tamaños de partícula entre 0,5 y 30 μm . El proceso utiliza plasma a elevada temperatura [30].

El tamaño de las partículas se puede controlar, teniendo en cuenta que la atomización depende de las propiedades del metal (densidad, conductividad térmica, tensión superficial) y de las propiedades termodinámicas del fluido (densidad, capacidad calorífica, viscosidad, etc.).

El polvo es retirado del agua mediante centrifugado, filtrado a vacío o mediante calentamiento. Después de que se encuentra completamente seco, se retiran las partículas de mayor tamaño.

Los aceros inoxidables austeníticos no requieren un tratamiento posterior. Mientras que los martensíticos debido a que en el proceso adquieren alta dureza y mínima compresibilidad, requieren de un tratamiento de recocido posterior en atmósfera controlada para lograr mejores características de compresibilidad.

La partícula, al igual que la del mismo material preparado por colada, presenta una microestructura dendrítica, donde el interior de las dendritas es rico en Fe, cuya proporción depende del tamaño de partícula. La presencia de ferrita delta hace que las partículas de una aleación austenítica sean ligeramente ferromagnéticas. Mientras más finas sean las partículas son más magnéticas [31,32].

Nyborg comprobó mediante espectroscopía electrónica para análisis químico (ESCA) que durante la atomización por gas inerte (argón) de aceros inoxidables martensíticos, se produce oxidación sobre la superficie. Los óxidos formados son de Fe, Cr, Mn y Si. El óxido predominante es el de Fe y su

contenido aumenta al aumentar la presión parcial de oxígeno, al igual que aumenta el espesor de la capa de óxidos [33].

Debido al proceso de obtención de polvos, es posible que en la superficie de las partículas, se detecte la presencia de óxidos, como comprobaron Bracconi y Gasc al estudiar la superficie de partículas de polvo del AISI 304L atomizados en nitrógeno, encontrando que la composición y el espesor de la capa de óxido no depende del tamaño de partícula. Estos óxidos disminuyen las características de compresibilidad, dificultando el proceso de sinterización [34].

La microestructura de los polvos de AISI 304L, varía en función del proceso de atomizado. Por atomización centrífuga (CA), se obtiene estructura dendrítica. Mientras que por atomización por gas a vacío (VGA), se obtiene microestructura celular. Con este último método se obtienen mayores densidades pero el producto recrystaliza a temperaturas más bajas debido a obtenerse una menor concentración de carburos [35,36].

Rabin y col estudian una variedad de polvos solidificados rápidamente por gas inerte, encontrando que los polvos contenían niveles de gas inerte del orden de algunas partes por millón. Una caracterización de polvo de AISI 304 atomizado por centrifugación muestra que la concentración de gas y la porosidad aumenta al aumentar el tamaño de partícula [37].

Estudios efectuados en filtros porosos de AISI 316L, demuestran que los polvos fabricados por atomización con gas tienen poros más finos y mejor resistencia a la corrosión que los atomizados en agua [38].

b) Reducción de óxidos.

Se realiza en estado sólido, a partir de un óxido metálico, utilizando un agente reductor adecuado. Es posible controlar el tamaño, forma y densidad del producto, variando las condiciones de operación. Es un método muy empleado y se pueden obtener polvos de muy diversos metales: W, Mo, Cu, Fe, Ni, Cr y Co. A través de este método se obtienen materiales esponjosos que mediante molienda son transformados en polvos metálicos.

c) Descomposición térmica de una fase.

Es el caso de la descomposición de carbonilos de Fe y Ni ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Ni}(\text{CO})_4$). Se obtienen polvos de elevada pureza y tamaño muy fino. Es un método antieconómico, y sólo se usa en aplicaciones muy específicas, como en la fabricación de imanes.

d) Precipitación química.

Es un método que permite obtener polvos de elevada pureza y tamaño muy fino, por precipitación del metal a partir de la solución de una de sus sales. Se usa para la obtención de polvos de Sn, Ag, Cu, Se, Te, Ti y Zr.

e) Deposición electrolítica.

Son muchos los metales que pueden depositarse en el cátodo de una celda electrolítica en forma de esponja porosa, para a continuación obtenerse polvo mediante molienda. El control del proceso se realiza por regulación de la densidad de corriente, temperatura, agitación mecánica del baño, tamaño y disposición de los electrodos. Se pueden obtener polvos de Fe, Cu, Ni, Zn, Cd, Sn, Sb, Ag y Pb.

f) Procedimientos mecánicos.

Es un método económico pero poco empleado como método directo para la producción de polvos tanto de metales férreos como de no férreos. Se usa como procedimiento secundario cuando se obtienen metales de forma esponjosa (molienda).

1.2.1.2. Propiedades de los polvos de acero inoxidable.

Para un buen conocimiento de los procesos que se llevan a cabo es importante conocer las principales propiedades de los polvos de partida, ya que de esa manera se conocen ciertas características que sirven para su procesamiento industrial. A continuación se describen las principales propiedades con las que se caracterizan a los polvos de acero inoxidable:

- Densidad aparente.

La densidad aparente de una masa pulverizada se obtiene al pesar una cantidad de polvo contenido en un volumen determinado, se expresa en g/cm^3 . Es una característica de los polvos que depende de la forma, tamaño y distribución así como de la porosidad. Se determina de acuerdo a la normas ASTM B 212 y a MPIF standard 04 [39,40]. Es una propiedad importante, porque determina los requisitos de carga de material en una matriz de compactación. Para los polvos de aceros inoxidables atomizados en agua generalmente varía en el intervalo de 2,8 a 3,2 g/cm^3 . Los polvos atomizados en gas tienen una densidad bastante mas elevada (5,0 g/cm^3).

- Velocidad de derrame.

Se define como el tiempo requerido para que una masa de 50 g de polvo fluya a través de un orificio con diámetro de 0,254 mm de acuerdo a los estándares ASTM B 213 y MPIF standard 03 [41,42]. Una elevada velocidad

de flujo implicará en la industria un buen tiempo de producción. Las partículas con forma esferoidal requieren de 15 s mientras que las de forma irregular varían de 25-30 s. Las partículas finas inicialmente pueden tener una gran velocidad de flujo que disminuye con el tiempo. Por eso, cuando se añaden partículas finas para aumentar la densidad aparente, disminuye la velocidad de derrame. Depende de la forma y el tamaño de las partículas de polvos, de la fricción entre partículas, de la densidad aparente y de la fricción entre las partículas y el orificio.

El flujo libre de los polvos es un requerimiento para la compactación de llenado automático, de tal manera que en polvos con un flujo bajo, es necesario realizar una gran vibración para facilitar el llenado automático.

- Análisis de tamizado.

Es la distribución de acuerdo al tamaño de partícula, expresada en porcentaje en peso, usando los tamices normalizados por MPIF standard 05 y ASTM B 214 [43,44].

- Compresibilidad.

Es la medida de la densidad cuando a un polvo se lo compacta a una presión determinada, (MPIF standard 45 y ASTM B 331) [45,46]. La compresibilidad es una función del límite de fluencia, de la dureza del material, la cantidad de poros internos, y del tamaño, forma y distribución de las partículas.

- Plasticidad.

Cualidad de ser fácilmente deformable con carácter permanente.

- Acritud.

Capacidad de endurecimiento por deformación.

- Datos de seguridad.

Los polvos de aceros inoxidable no son tóxicos, radioactivos, inflamables ni explosivos.

1.2.1.3. Lubricación de los polvos.

Para la manufactura de las piezas P/M, se debe usar un lubricante para permitir una elevada densidad de compactación y poder retirar fácilmente las piezas de la matriz. El tipo y la cantidad de lubricante que va a ser mezclado con el polvo, debe ser cuidadosamente seleccionado, ya que podría afectar a la densidad aparente, a la velocidad de derrame, a la densidad en verde, a la presión de compactación y a las propiedades del sinterizado. Los más usados son el estearato de cinc, de litio, y ceras sintéticas. El estearato de litio proporciona la mayor compresibilidad, pero produce una ligera disminución de la densidad en verde siendo preciso mayores presiones de compactación para lograr buenas densidades.

1.2.1.4. Compactación de los polvos.

La etapa de compactación tiene por objeto dar forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación. Consiste en aplicar una presión a la masa de polvo introducida en una matriz. Los polvos de los aceros inoxidable al momento de ser compactados producen mayor desgaste de la matriz de trabajo, por ser más duros que otros materiales. Cuando se procesan, las matrices deben estar limpias de otros polvos, porque pequeñas cantidades de Fe o Si, pueden causar corrosión localizada en las piezas. Los aceros inoxidable se compactan a presiones entre 414 y 827 MPa, para obtener densidades de 6,2 a 6,9 g/cm³. Las densidades mayores a 7,0 g/cm³ requieren procesos múltiples de aumento de densidad, de elevadas temperaturas de sinterización, uso de prensado isostático o prensado en caliente. Todas las

propiedades mecánicas aumentan con la densidad del material. La cohesión de los polvos metálicos en verde a lo largo de este proceso, se puede considerar como una soldadura en frío entre las partículas, a través de los puntos de contacto de los polvos.

A continuación se describen brevemente los procesos de compactación en frío mas representativos:

a) Compactación con matriz uniaxial.

Es un método importante en cuanto a volumen de piezas producidas mundialmente (más del 90%). Las principales ventajas de este método es que permite fabricar piezas como piñones y engranajes, de diseño complejo y realizar grandes series de producción abaratando el proceso. Pero hay limitaciones sobre la presión de compactación, no se debe sobrepasar 1000 MPa, debido a que se puede deteriorar la matriz. Existen tres tipos básicos de prensado uniaxial:

- De matriz de simple efecto, en la que el punzón inferior permite la extracción de la pieza.
- De matriz de doble efecto, en la cual ambos punzones aplican la presión necesaria para realizar la compactación.
- De doble efecto en matriz flotante, que consiste en mantener fijo el punzón inferior, siendo en este caso la matriz la que se mueve, realizando un falso doble efecto.

b) Compactación isostática en frío.

Es el único método en que la presión puede aplicarse simultáneamente y por igual en todas las direcciones, siendo un procedimiento discontinuo en

el que se pueden aplicar grandes presiones. Está basado en el principio de Pascal, en el cual cuando a un fluido se le aplica una presión, ésta se transmite por igual en todas las direcciones. El modo de operar consiste en introducir el molde dentro de un fluido (normalmente agua), y aplicar la presión sobre el fluido que la transmite al molde de una manera isostática. Existen dos tipos:

- En bolsa húmeda: Una vasija hermética cerrada contiene el molde y el fluido. Por este sistema se pueden compactar probetas con grandes relaciones longitud- diámetro, consiguiéndose piezas de gran complejidad y densidad uniforme, con un equipamiento relativamente barato. El principal inconveniente es la discontinuidad del proceso y la mala dimensionalidad del producto.

- En bolsa seca: Consiste en adaptar la prensa de modo que permita el llenado de la vasija con el polvo y el fluido sin que estén en contacto, por medio de dobles paredes de material elástico para transmitir la presión ejercida por el fluido sobre el polvo. Se trata de un proceso semicontinuo que permite la extracción de la pieza compactada por la parte inferior y el llenado del molde por la parte superior. Es un método útil para piezas de forma cilíndrica o alargada y de geometría simple.

c) Compactación por alta energía.

Tienen una aplicación limitada, por ser una compactación en moldes cerrados. Consiste en confinar los polvos en un contenedor de acero, al que se aplica exteriormente una alta energía mecánica, neumática o mediante explosivos, que producen la compactación de los polvos, obteniéndose una densidad y resistencia en verde elevadas. Las características más significativas de este proceso son el corto tiempo de aplicación de la presión y la alta energía cedida al material. Las principales limitaciones se encuentran en el

desgaste de los equipos, la peligrosidad del proceso, y la dificultad en controlar dimensionalmente al producto obtenido, aparte de ser un procedimiento discontinuo y de difícil automatización.

d) Moldeo por inyección de polvos (PIM).

Este procedimiento de moldeo, se utiliza normalmente para la obtención de piezas complicadas y normalmente pequeñas [47-49]. Los polvos metálicos se mezclan con un polímero aglomerante, siendo a continuación la mezcla inyectada hacia un molde y finalmente sinterizada, obteniéndose un producto con elevada densidad. Se obtienen por este método compactos con porosidad fina y redondeada y distribuida uniformemente [50]. Los polvos que se usan normalmente son de pequeño tamaño ($< 20 \mu\text{m}$), esféricos, situándose la distribución promedio para materiales metálicos entre $5\text{-}10 \mu\text{m}$; para cerámicos y cerámicos-metal (cermet) de hasta $1,2 \mu\text{m}$, lo que permite una buena distribución de las partículas en el polímero. Se requieren polvos de gran calidad y de muy pequeño tamaño, por lo que se están desarrollando métodos en planta piloto mediante técnicas avanzadas de atomización por gas para producirlos [51]. Los polvos representan entre el 55 y el 60% del volumen total de la carga del material a ser inyectado, por lo que durante la sinterización la pieza puede sufrir una contracción de un 17 a un 22%, por la pérdida de aglomerante.

Con este procedimiento se reproduce cualquier tipo de forma, al igual que en el moldeo de plásticos, lo que le da gran versatilidad [52]. Normalmente no es necesario un mecanizado posterior. Los poros que se obtienen son pequeños y de forma esférica, además de no estar interconectados.

Los productos obtenidos por moldeo por inyección (PIM) tienen una

mayor densidad comparada con los obtenidos por la pulvimetalurgia convencional, llegando a obtenerse densidades mayores al 95 % de las teóricas y comparables a los productos obtenidos por colada [53,54]; un acero inoxidable AISI 316 puede llegar a tener una densidad de 7,55 g/cm³, que equivale al 97 % de la teórica.

1.2.1.5. Características del compacto en verde.

Una vez completado el proceso de compactación, la pieza recibe el nombre "en verde". Sus principales propiedades son:

a) Resistencia en verde.

Es una medida de la resistencia a la rotura transversal del compacto de polvo, aún no sinterizado, (MPIF standard 15), [55]. Está relacionada con la resistencia del polvo a la rotura mientras se manipula en los procesos de fabricación de piezas P/M. Los aceros inoxidables atomizados en agua tienen una buena resistencia en verde, aunque requieren de mayores cuidados en su manipulación que los productos de hierro. Los polvos de aceros inoxidables con formas regulares tienen una menor resistencia en verde, que las que poseen las formas irregulares.

b) Densidad en verde.

A través de la densidad de la pieza compactada o densidad en verde, se mide la eficacia de la compactación con respecto a la densificación y refleja el comportamiento del material durante la misma. Así mismo permite predecir el comportamiento durante la etapa siguiente de sinterización. Depende de la presión de compactación, el tamaño y dureza de la partícula y la velocidad de compactación.

- El aumento de la presión favorece el movimiento, la deformación y la fractura de las partículas y por lo tanto aumenta la densidad en verde.
- El aumento de tamaño de partícula favorece también el movimiento de las partículas y mejora la distribución de la fuerza sobre la masa de polvos, aumentando la densidad en verde.
- La disminución de la dureza y resistencia de las partículas favorece la deformación y, por lo tanto, aumenta la densidad en verde.
- La disminución de la velocidad de compactación favorece el movimiento de las partículas aumentando la densidad.

Una distribución homogénea de la densidad del compacto en verde tiene gran importancia en las propiedades finales del producto y depende, en gran medida, de las fuerzas de fricción existentes entre la masa de polvos compactados y las paredes de las matrices en función del sistema de aplicación de la presión, como se ha comentado anteriormente.

1.2.1.6. Presinterización.

Los compactos en verde, de acero inoxidable, son normalmente sometidos a un proceso de presinterización en aire o nitrógeno entre 673 y 773 K, con el fin de volatilizar y eliminar el lubricante. Si se utilizan mayores temperaturas, se requiere de una atmósfera protectora. Es importante la eliminación del lubricante porque puede causar tanto carburización de la aleación durante la sinterización como disminuir, en el producto, sus características de maquinabilidad y de resistencia a la corrosión. Las aleaciones martensíticas, que contienen carbono para aumentar su dureza, deben de presinterizarse en nitrógeno.

1.2.1.7. Sinterización.

Este es el paso más importante y crítico en el procesado pulvimetalúrgico de los aceros inoxidable. En el caso de los aceros inoxidable obtenidos por colada y laminación, se requiere un fuerte trabajo en caliente y en frío del lingote, y largos tiempos de recocido para homogeneizar la estructura. Esto se debe al elevado tamaño de grano resultante de la baja velocidad de solidificación. La homogeneización de los polvos de aceros inoxidable es mucho más sencilla. Al aumentar el tiempo de sinterización se obtiene progresivamente una estructura cada vez más homogénea.

Algunos de los fenómenos que tienen lugar durante la sinterización son: reducción de óxidos, carburación, nitruración, homogeneización, crecimiento de grano, cambio de forma de poros. La atmósfera, temperatura y tiempo del proceso, determina cual de los fenómenos enumerados predomina en el sinterizado.

a) Atmósfera de sinterización.

- Hidrógeno

Es una atmósfera activa, durante el sinterizado, el hidrógeno reduce las posibles capas de oxidación superficiales, facilita la unión entre partículas y mejora la ductilidad de los productos sinterizados. La cantidad de vapor de agua presente en la atmósfera de sinterización, determina si se produce o no la reducción de los óxidos de cromo o de silicio, presentes en la superficie, durante la sinterización. Esta cantidad se determina calculando el punto de rocío de la atmósfera, que viene a ser un indicador de la presión parcial de oxígeno.

- Amoníaco disociado

Es la atmósfera comercial más usada para la sinterización de los aceros inoxidables, y está compuesta por 75% de H_2 y 25% de N_2 . Contiene poco amoníaco residual (0,012%) y tiene una temperatura de rocío de 219 a 227,4 K. Se debe usar un deshumidificador para reducirla hasta por lo menos 211 K. El cromo tiene gran afinidad por el nitrógeno, y en una atmósfera de este tipo puede producirse la nitruración rápidamente.

- Vacío

La sinterización en vacío produce propiedades similares a las obtenidas en atmósferas de hidrógeno: elevada ductilidad con relativamente baja resistencia. El proceso de sinterización en vacío comprende la disolución de los óxidos superficiales. Para obtener mayor ductilidad se recomienda una atmósfera de argón y si se quieren mejorar las propiedades mecánicas se puede usar una atmósfera de N_2 . Tunberg y col mejoraron las propiedades mecánicas del AISI 304L P/M, por adición de grafito, que reduce los óxidos formados durante la sinterización a vacío [56].

b) Ciclo de sinterización.

En el ciclo de sinterización es importante controlar la temperatura y el tiempo, además de los elementos antes citados. Se debe tener en cuenta que la resistencia máxima aumenta con la temperatura y el tiempo de sinterización, mientras que la resistencia a la fluencia disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con el tiempo [57]. Este fenómeno está asociado a la reducción del óxido superficial en el estado inicial del proceso de sinterización, y a que la unión entre las partículas se realiza por difusión en estado sólido, lo que favorece tanto la unión de las partículas como el aumento de tamaño de grano. Los dos fenómenos tienen lugar simultáneamente, pero el grado de crecimiento está influenciado de forma diferente por el tiempo y la

temperatura. Para un material dado la resistencia a la fluencia disminuye al aumentar el tamaño de grano.

Lall comprueba que elevadas temperaturas de sinterización favorecen la reducción de óxidos y aumentan la resistencia a la corrosión [58].

Estudios con AISI 304L P/M a temperaturas de sinterización entre 1573 y 1673 K con diferentes tiempos de mantenimiento, demuestran que se obtiene mayor densidad cuanto más elevada sea temperatura. Asimismo para cada temperatura cuanto mayor es el tiempo de exposición mayor es la densidad del producto final [59,60].

c) Velocidad de enfriamiento

Todos los aceros inoxidable contienen una cierta cantidad de carbono, y si en la atmósfera empleada existe presencia de N_2 , durante el enfriamiento pueden precipitar carburos y nitruros en forma de partículas finas. Cuando las velocidades de enfriamiento son bajas, por ejemplo en horno, la precipitación tiene lugar preferente en los límites de grano, en consecuencia, se produce un aumento en la resistencia mecánica, una pérdida en la ductilidad y una menor resistencia a la corrosión, aún cuando la cantidad de precipitado sea pequeña. El enfriamiento en hornos de vacío es controlado por la atmósfera en donde se produce éste.

1.2.2. Aplicaciones de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

La pulvimetalurgia es una alternativa válida a las tecnologías convencionales para la producción de muchos componentes en diferentes materiales. El mercado principal actualmente es la industria del automóvil, en

cuyo consumo se emplea el 70-75 % de la producción, y la cuota restante está muy dividida entre diferentes campos, fundamentalmente en tornillería y filtros [61-63].

En muchos casos se usan partes de aceros inoxidable P/M exclusivamente por sus propiedades físicas y mecánicas, pero la elevada resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable convencionales justifica su elevado precio. Este ha sido el mayor obstáculo para el crecimiento de los aceros inoxidable P/M [64].

En general, estos materiales tienen peor maquinabilidad que los aceros austeníticos convencionales y la porosidad influye marcadamente en la variación de las propiedades mecánicas, según la dirección de aplicación de la tensión, y en sus valores respecto a los materiales convencionales [65-66].

En ausencia de datos fidedignos de corrosión, la selección se hace siguiendo los mismos principios que en el caso de los aceros preparados por colada. Los aceros que presentan mejor resistencia a la corrosión son los austeníticos. En concreto el AISI 410L se usa a menudo por su buena resistencia a la abrasión.

La pulvimetalurgia permite la producción de piezas de forma compleja con relativamente pequeñas dimensiones y sin pérdidas de material, con disminución de costes de producción y aumento de la productividad cuando se compara con los métodos tradicionales [67].

Los ingenieros de diseño deben saber seleccionar el material que satisfaga los requerimientos que el diseño requiere. La decisión de usar aceros inoxidable P/M se basa en dos consideraciones [68,69]:

- 1) La forma de la pieza debe ser tal que se pueda realizar mediante un proceso P/M.
- 2) El uso de los aceros inoxidable debería ofrecer muchas ventajas sobre otros materiales.

¿Por qué usar procesos P/M?

- Se obtienen buenas tolerancias y acabados.
- Facilidad de fabricación de formas complejas y únicas que serían difíciles por otros procedimientos de conformación y/o mecanización.
- Posibilidad de obtener porosidades controladas, caso de filtros o de elementos que se deseen impregnar por un determinado elemento o fluido.
- Relación masa/volumen controlada.
- Se eliminan las pérdidas de material.
- Producciones elevadas a bajo costo.
- Economía.

¿Por qué usar aceros inoxidables (P/M)?

- Mejor resistencia a la corrosión que los aceros P/M convencionales.
- Materiales no magnéticos (serie AISI 300).
- Elevadas resistencias y otras propiedades mecánicas.
- No son necesarios acabados superficiales.
- Tratables térmicamente (serie AISI 400).
- Coeficiente de expansión y propiedades físicas
- Buena maquinabilidad (AISI 303).
- Resistencia mecánica a elevadas temperaturas.
- Resistencia a la corrosión seca.

1.2.3. Resistencia a la corrosión.

La limitada resistencia a la corrosión de los productos P/M, deriva de la presencia de poros que favorecen el fenómeno de corrosión en resquicios (crevice corrosion), como resultado de la reducción de la presión parcial de oxígeno en el interior de los poros.

Los productos sinterizados tienen una menor resistencia a la corrosión que los obtenidos por colada y laminación [70]. La presencia de porosidad implica un aumento de la interfase para que se lleve a cabo la reacción heterogénea sólido-líquido o sólido-gas. En la actualidad se trabaja en la puesta a punto de nuevas técnicas que permitan conseguir la obtención de productos con igual o mejor resistencia a la corrosión y con densidades iguales o muy próximas a las de los productos colados o forjados y con una distribución fina y uniforme de los granos [71-75]. En este sentido, Moyer y col efectuaron un estudio de las nuevas técnicas de producción de sinterizados, que dan lugar a materiales con propiedades comparables a productos obtenidos por colada [76].

Otero y col al estudiar los aceros AISI 304L y AISI 316L, tanto obtenidos por pulvimetalurgia como por colada y laminación, en FeCl_3 y en HNO_3 en ebullición, observaron que los materiales obtenidos por pulvimetalurgia presentan una menor resistencia frente a la corrosión, asociada a la presencia de porosidad, a través de un mecanismo de corrosión diferente y mucho mas agresivo [77-81].

a) Efecto de la atmósfera de sinterización.

Nayar y col demostraron que una baja temperatura de rocío unido a un rápido enfriamiento en atmósferas de nitrógeno, mejoraba la resistencia a la corrosión en aceros AISI 316L [82].

Kalish y Mazza encontraron que con una atmósfera de sinterización de amoníaco disociado, se obtenía una menor resistencia a la corrosión que con una de hidrógeno, debido a que al tener bajas velocidades de enfriamiento se produce algún tipo de precipitado en el material, asociado a la atmósfera de nitrógeno [83].

Sands y col observaron que la resistencia a la corrosión del AISI 316L disminuye tanto al encontrarse presente vapor de agua en la atmósfera como cuando se realiza un enfriamiento lento [84].

Tikkanen y col encontraron que cuando se alcanzan elevadas densidades en el sinterizado, un contenido bajo de carbono y un tratamiento de pasivación posterior, mejora la resistencia a la corrosión del AISI 316L [85].

Janng y col observaron que el AISI 316 es más resistente que el AISI 304 a la disolución en $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ al 5%, observando que el proceso de sinterización influye en la resistencia a la corrosión [86].

Rosso y col llevan a cabo un estudio comparativo entre el AISI 304L y el 316L a distintas temperaturas de sinterización, encontrando que la sinterización a vacío reduce la diferencia en cuanto a comportamiento entre ambos aceros [87]. Con la sinterización a vacío, en atmósfera protectora, se puede obtener mejor resistencia a la corrosión, debido a que no existen pérdidas de cromo, al evitarse la formación de óxidos y nitruros, debido a un mejor control de la atmósfera.

b) Efecto del procesado mecánico.

Peled e Izhak, encontraron que el AISI 316L, se pasiva en H_2SO_4 , solamente después de haber sido sometido a un procesado de doble prensado + doble sinterizado, obteniéndose un material con una densidad del 95% con

respecto al mismo material preparado por colada y laminación [88].

c) Efecto de contaminación por hierro.

Incluso pequeñas cantidades de hierro tienen un efecto muy contraproducente en la resistencia a la corrosión de piezas sinterizadas que trabajan en ambiente marino. Se produce un par galvánico entre las partículas contaminantes y el acero inoxidable lo que provoca la corrosión anódica del acero. La contaminación se puede producir en las siguientes etapas:

- Durante la producción y manipulación de los polvos.
- Durante el almacenamiento en recipientes no sellados.
- En las matrices durante la compactación.
- En el proceso de sinterización.
- Durante el mecanizado.

Para evitar esta contaminación, se recomienda una mayor limpieza y sobre todo el uso de equipos y producción separada para los distintos tipos de productos sinterizados.

d) Efecto del carbono.

Los aceros inoxidables austeníticos P/M calificados con L (low), tienen bajos contenidos en carbono ($<0,03\%$), para resistir a la corrosión intergranular. Sin embargo, durante el proceso de sinterización, hay fuentes adicionales de contaminación por carbono, que reduciría la resistencia a la corrosión de estos materiales. La estabilización con Ti, Nb, y Ta no es posible debido a que se produce la oxidación de estos elementos durante el proceso de obtención del polvo por atomización con agua.

La precipitación de carbono en los límites de grano en forma de carburo rico en cromo ($M_{23}C_6$), provoca el empobrecimiento en Cr en las

inmediaciones de los límites de grano durante el enfriamiento en horno de sinterización para materiales con contenidos en C superiores al 0.03%, ya que disminuye la solubilidad del C al hacerlo la temperatura. Las regiones que disminuyen su concentración en cromo, muestran inferior resistencia a la corrosión. Por debajo del 12% en peso, el material no sería capaz de formar la capa pasiva.

Las dos principales fuentes de contaminación por carbono son: los lubricantes orgánicos presentes en el polvo prelubricado o añadido por el fabricante (del 0,5-1%) para minimizar la fricción entre partículas y entre partículas y la pared del molde, durante la compactación del polvo y contaminación por C (hollín) en los hornos de sinterización. La eliminación adecuada del lubricante es acompañada por un quemado del mismo, proceso que consiste en el calentamiento de los compactos en verde en aire o nitrógeno a 698-813 K. La duración del calentamiento debe considerar el tamaño (masa) de las partículas. El oxígeno absorbido durante el quemado en aire se reduce durante la sinterización en una atmósfera reductora de bajo punto de rocío, pero no cuando la sinterización se efectúa en un horno de vacío.

El hollín adherido a las paredes del horno de sinterización, puede carburizar el acero inoxidable al caer sobre él. La humedad procedente de la atmósfera del horno o formada por la reducción de los óxidos, puede reaccionar con el hollín para formar CO y carburizar el acero inoxidable.

Para sinterización a vacío, puede ser beneficioso usar polvos con contenidos en carbono superiores al 0,03%, pues el exceso es usado para la reducción de los óxidos presentes en los polvos de acero inoxidable atomizados en agua [89].

e) Efecto del Nitrógeno.

Bajo ciertas condiciones, el N_2 disuelto precipita como Cr_2N , lo que origina un empobrecimiento en Cr y el deterioro de la resistencia a la corrosión. Durante la sinterización en atmósfera de amoníaco disociado o de nitrógeno, el acero inoxidable absorbe N_2 . La cantidad de N_2 absorbido disminuye tanto al aumentar la temperatura de sinterización del proceso como al disminuir la concentración de Cr en el acero inoxidable. Esta absorción de N_2 proporciona como se ha dicho una disminución de la resistencia a la corrosión.

Ro y Klar demuestran que la adición de estaño al AISI 304L y AISI 316L hace que muestren menor tendencia a la formación de nitruros y aumente la resistencia a la corrosión. El efecto ha sido atribuido a un enriquecimiento de Sn en la superficie de los polvos, como resultado de la baja solubilidad de éste en el acero inoxidable, formando una capa que disminuye la difusión de cromo y nitrógeno [90].

Recientes investigaciones muestran que absorciones de N_2 en niveles de hasta el 0,3 % en el AISI 316L durante la sinterización, no tiene apenas efecto en la resistencia a la corrosión, sin embargo por encima del 0,4 %, la velocidad de corrosión de la aleación aumenta considerablemente [91].

La adición de N_2 al AISI 316L modificado con Ti, aumenta la resistencia a la corrosión por picadura, mostrando una microestructura austenítica con partículas ultrafinas dispersas de TiN [92].

f) Efecto del oxígeno.

Es el fenómeno más complejo y menos comprendido. Los polvos de acero inoxidable comerciales, contienen más de 2000 ppm de O_2 . Aunque mucho de este oxígeno reside en la superficie de las partículas individuales de

polvo como óxido de silicio, la naturaleza y distribución de los óxidos depende de las condiciones de atomizado. Para conseguir mejor resistencia a la corrosión hay que tener en cuenta:

- Usar un polvo con bajo contenido en O_2 .
- Condiciones de sinterización que aseguren un alto grado de eliminación de óxidos.
- Enfriamiento rápido después del proceso de sinterización.

g) Efecto de la densidad del sinterizado

Aceros con bajas densidades, de aproximadamente 5 g/cm^3 , pueden usarse como filtros, pero con densidades de $6,5 \text{ g/cm}^3$ y mayores son usados como partes estructurales. La resistencia a la corrosión aumenta en ambientes ácidos (tales como HNO_3 , HCl , H_2SO_4 diluidos) al hacerlo la densidad. Sin embargo, en soluciones salinas existen todavía discrepancias sobre los resultados.

G. Lei y col demuestran que al aumentar la densidad, lo hace la resistencia a la corrosión, mediante medidas de polarización potencioestática a tiempos cortos. Mientras que otros autores lo creen perjudicial, al efectuar ensayos de inmersión de la larga duración [93].

Maahn y Mathiese demostraron que al aumentar la adición de níquel al AISI 316L disminuye la porosidad, pero no mejora la resistencia a la corrosión en el ensayo en cámara de niebla salina ni en $FeCl_3$ [94].

En general, los métodos acelerados, indican que la resistencia a la picadura aumenta cuando la porosidad disminuye, hecho que puede ser explicado por de acuerdo con los resultados que se exponen en la presente memoria.

Raghu y col trabajaron con AISI 316L en contacto con NaCl al 3% y estudiaron la influencia del tamaño de partícula sobre la resistencia a la corrosión. Demostraron que la morfología del poro tiene tanta o mayor importancia que la propia porosidad frente a la corrosión. Utilizaron tanto medidas de análisis de superficie como de energía de enlace poniéndose de manifiesto que la superficie estaba compuesta principalmente de Cr_2O_3 , de forma similar a la capa pasiva de los aceros inoxidable clásicos. Las muestras con tamaños de poro pequeño, debido a la presencia de gran cantidad de poros, tienen más discontinuidades en la capa pasiva, lo que conduce a una gran dificultad para la pasivación lo que da lugar a una corrosión generalizada. Muestras con tamaño de poro pequeño (10 a 20 μm) presentan tanto corrosión localizada como generalizada. Por el contrario el ataque es localizado en muestras con poros grandes. El ataque localizado en los poros pequeños, es atribuido a cambios en la naturaleza y composición del electrolito dentro de los poros resultando más difícil el acceso del O_2 y la eliminación de los productos de corrosión, conduciendo a la reducción de la concentración de O_2 en el interior de los poros y la acidificación del electrolito dentro de los mismos como resultado de la hidrólisis del electrolito debido al proceso de corrosión [95].

h) Efecto de los elementos de aleación

Sharon y col comprobaron que al añadir un 5% de polvo comercial de Ni (BNi-1) al AISI 316L P/M, éste mostraba similar comportamiento que el acero convencional, al someterlo a la acción de H_2SO_4 1N, debido a que se consigue una mayor uniformidad en la microestructura con disminución de la porosidad interconectada [96].

Reinshagen y Mason, consiguen mejorar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables P/M, por mezclado de polvos convencionales de inoxidable con un 10% de un polvo de composición 8% Sn, 15% Ni y resto Cu [97].

Lal y col aumentaron la densidad del AISI 316L P/M por adición de un 2% de fósforo. También añadieron hasta un 4% de silicio y comprobaron que mejoraba la resistencia a la corrosión [98].

Ro y Klar añadieron un 1,5% de estaño al 316L, y mejoraron el comportamiento en medios de NaCl al 5%, atribuyéndolo a la formación de una capa pasiva estable de óxidos de estaño, poco solubles en un intervalo amplio de pH. Además el Sn tiene una elevada sobretensión de hidrógeno, lo que retarda la cinética de reducción de los protones, de tal manera que disminuye el potencial a de circuito abierto para esta reacción. El Sn forma un óxido más deformable que el de silicio y disminuye la fragilidad producida por el SiO₂ [99].

Chatterjee y Warwick demostraron que cobre, níquel y molibdeno añadidos individualmente, no mejoran la resistencia a la corrosión del AISI 304L al someterlo al ensayo de niebla salina, pero sí con la mezcla 1% Sn, 2% Cu, 2% Ni [100].

Sweatman y col al estudiar el efecto de la adición de estaño, en proporciones hasta del 10% en el AISI 304L, encontraron que se obtienen mejores comportamientos frente a la corrosión en NaCl. Este hecho se asoció a que el estaño actúa como una barrera para la difusión de carbono y del nitrógeno, retrasando la formación de zonas empobrecidas en cromo debido a la precipitación de carburos y nitruros [101].

Molinari y col estudiaron la influencia de adiciones de Cu al AISI 316L sinterizado en atmósfera de amoníaco disociado, y su comportamiento en H₂SO₄ 0,5M a temperatura ambiente, y encontraron que la velocidad de corrosión disminuye al aumentar el porcentaje de Cu, la densidad y al utilizar una mayor temperatura y un tiempo corto de sinterización. En atmósferas de

N_2-H_2 , el Cu reduce la precipitación de nitruros y carburos, previniendo la sensibilización. También hacen un estudio de la concentración óptima de Cu para mejorar las propiedades mecánicas. El cobre aumenta la resistencia a la corrosión localizada, al ser añadido como aleante al AISI 316L en soluciones bóricas conteniendo iones cloruro. Este fenómeno parece ser debido a la formación de productos de corrosión protectores [102-106].

De Florian y col al sinterizar en vacío aceros AISI 304L y AISI 316L puros y mezclados con 10% de Cu, y mediante ensayos electroquímicos en H_2SO_4 0,5 M, encontraron que la presencia de Cu disminuye la corriente de pasivación, especialmente si se encuentra libre en la microestructura (sin formar solución sólida) [107].

La adición de polvos de CrB hace que mejoren las propiedades mecánicas del acero AISI 304L P/M [108].

Existen estudios de aceros modificados por endurecimiento por precipitación con TiB_2 , que los hacen aptos para su uso en ambientes muy corrosivos [109].

i) Otros procedimientos para aumentar la resistencia a la corrosión

M.H. Tikkanen describe tratamientos térmicos y de pasivación para el AISI 316L en sulfúrico diluido. No se recomiendan pasivaciones con nítrico. Sugiere una pasivación térmica, calentando el sinterizado durante 20-30 minutos en aire a una temperatura de 673-773 K [110].

T. Takeda demuestra que el AISI 304L presenta un aumento de la resistencia a la corrosión, en ácido sulfúrico al 5%, por activación en una mezcla de 15% de HNO_3 , 2% de HF, y 0,3% de HCl, seguido de una pasivación de 30 minutos en HNO_3 al 30% a 343 K [111].

T.J. Treharne describe un tratamiento de pasivación a base de fosfatos que mejora la resistencia a la corrosión en ácido acético [112].

El aumento a la resistencia a la corrosión por deposición química de vapor de cromo (CVD) es sugerida por Kempster y col, con posterior tratamiento de cementación. Mediante este método se consigue sellar poros de hasta 50 micras de espesor [113].

1.3. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Es una de las características peculiares de los aceros inoxidable y uno de los principales motivos de su utilización. Su resistencia depende de muchos factores: su constitución analítica y estructural, ambiente en el que se encuentran, del modo como se unen entre sí o con otros materiales, del proceso tecnológico al que han estado sometidos, etc.

La corrosión puede producirse mediante la intervención de una disolución acuosa que genera la aparición sobre el metal de zonas con diferente comportamiento. En este caso el proceso transcurre mediante un mecanismo electroquímico mediante la generación de unas zonas en las que el metal se disuelve (zonas anódicas) y otras en las que permanece inalterado (catódicas). Se forma así una pila, que para que funcione ininterrumpidamente exige que el contacto eléctrico entre ánodo y cátodo se mantenga, y además se cierre el circuito a través del mismo electrolito mediante la circulación de iones. En cuanto a los productos de corrosión, en general, se distribuyen heterogéneamente por la superficie y pueden no tener ningún carácter protector [114].

La corrosión acuosa es el resultado de dos semi-reacciones (oxidación y reducción) con intercambio de electrones sobre la superficie del metal, de tal forma que en las zonas donde se produce la oxidación (ánodo), el metal se disuelve, liberando electrones, que migran hasta la otra región (cátodo), en la que reaccionan con alguna sustancia del medio para reducirla.

La localización de las zonas anódicas y catódicas sobre la superficie del metal puede ser muy variada, dando lugar a que el metal se corroa de formas muy diversas, que quedan resumidas en la figura 6.

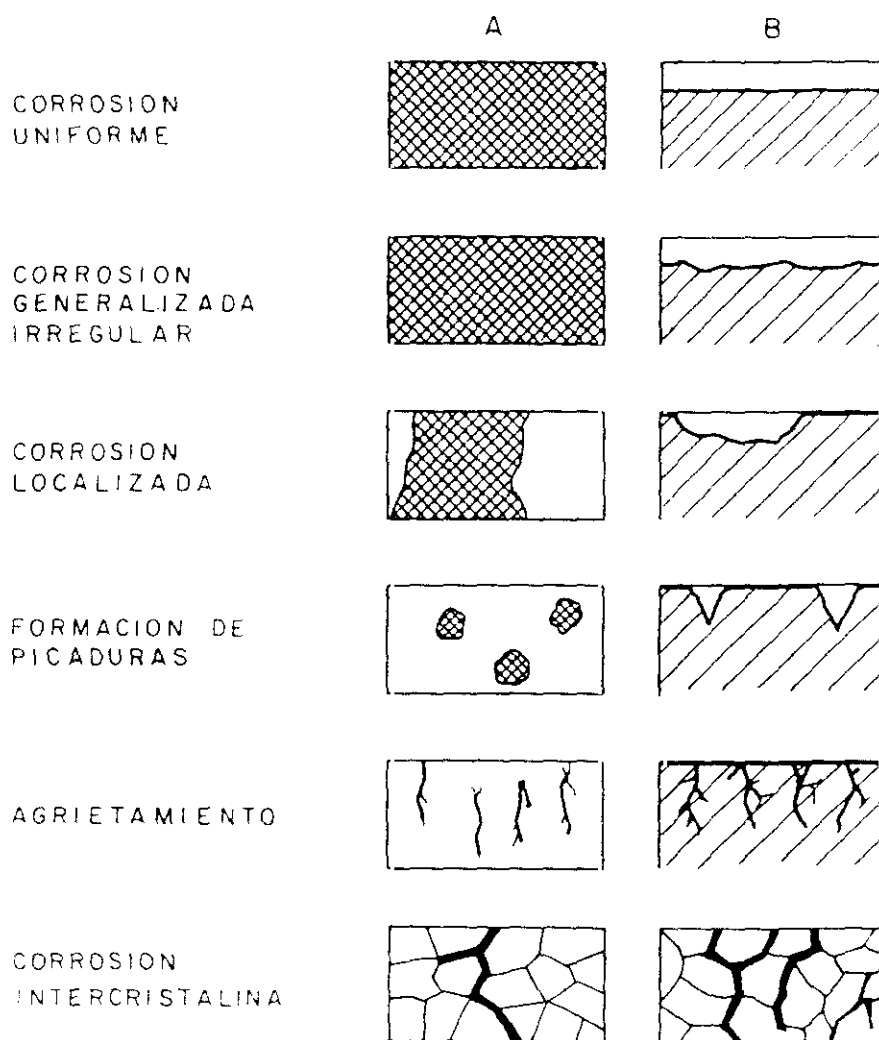


Fig. 6. Diversas formas de corrosión en función del área corroída.

1.3.1. Corrosión en medios clorurados.

La corrosión por picaduras es un tipo de corrosión localizada, y en cuanto a su mecanismo puede presentar una cierta analogía con el de la corrosión intersticial. Es agresiva y peligrosa, pues actúa en profundidad en pequeñas áreas muy limitadas y fáciles de escapar a un control visual, pudiendo dejar fuera de servicio una instalación porque progresa hasta perforar la parte atacada.

La picadura o "pit", efecto de este tipo de corrosión, se presenta como un pequeño orificio rodeado por una pequeña zona clara y por un halo de color oscuro que puede variar del marrón al violeta. La parte coloreada es la zona donde radica la reacción catódica del proceso, mientras que la zona anódica está compuesta por el orificio propiamente dicho.

La relación entre el área de la zona catódica y la del orificio (zona anódica) es muy elevada, dadas las pequeñas dimensiones de esta última, y ello crea condiciones de flujo de corrientes anódicas de elevada densidad. Por ello, la velocidad de disolución de la aleación en el interior del orificio y la velocidad de progresión de la perforación son ambas muy grandes.

La picadura puede presentarse, en sección transversal o de tipo penetrante. El progreso de la perforación sigue normalmente la gravedad, tanto que para cambiar la dirección de propagación del picado en el interior de una pared, es suficiente a veces cambiar su inclinación con respecto a la vertical.

Los factores que pueden favorecer el inicio de la corrosión por picaduras son muy diversos. Los puntos de incidencia pueden ser:

- Límites de grano, especialmente si en su contorno existen precipitados de carburos de cromo.
- Bandas de ferrita y martensita en estructuras austeníticas.
- Zonas de acritud, por deformación plástica por tracción con la consiguiente formación de bandas de ferrita en las estructuras austeníticas.
- Inclusiones no metálicas, como islas de sulfuros y seleniuros.
- Escamas superficiales o contaminaciones férricas.
- Intersticios en la continuidad de la superficie; las superficies así protegidas son menos alcanzables por el oxígeno.
- Puntos calientes de la superficie que tienen una pasividad más inestable que las otras.
- Aspereza superficial: Cuanto más lisa sea una superficie tanto menos estará sometida, a igualdad de condiciones, al ataque de las picaduras.

Para que se desarrolle un ataque de corrosión por picaduras deben coexistir diversas causas: ante todo, el tipo de ambiente en el que se encuentra inmerso el acero inoxidable y la presencia de las zonas de ataque favorables antes citadas.

El ambiente está constituido generalmente por soluciones diluidas de carácter oxidante débil en las que están presentes iones específicos como, por ejemplo los de cloro (Cl^-) y bromo (Br^-).

En efecto, las condiciones para que se desarrolle la picadura son que la mayor parte de la superficie se encuentre en estado pasivo y sólo algunas zonas muy pequeñas de la misma en estado activo. Los iones halógenos consiguen finalmente romper la pasividad en la zona donde es más débil. La condición para que suceda la ruptura del estrato pasivo está determinada por

la combinación de tres parámetros:

- La resistencia intrínseca del acero inoxidable al tipo de corrosión.
- La concentración de la solución agresiva.
- El tipo de iones agresivos.

Los ambientes típicos capaces de desarrollar la corrosión por picaduras son el agua marina y en general las aguas que contienen cloro, sobre todo si están estancadas. Por ello, una parte de este trabajo estudia el comportamiento de diversos tipos de aceros inoxidables en NaCl al 3 % y en FeCl₃ a distintas concentraciones.

En la figura 7 se muestra el proceso de formación de una picadura sobre una superficie de acero inoxidable en una solución acuosa aireada de NaCl de pH 7. El ataque corrosivo actúa en dos fases sucesivas. La primera (a) es la de incubación, durante la cual, los iones agresivos actúan sobre el estrato pasivo y consiguen romperlo en los puntos de menor resistencia. No se pueden efectuar predicciones con certeza sobre el tiempo de incubación, que puede ser a veces breve y otras prolongado. Durante esta fase, la velocidad de crecimiento de la picadura es irregular.

Cuando finaliza el estado de incubación, se desarrolla la segunda fase (b), de crecimiento de la picadura, con progreso de tipo penetrante o cavernoso. Se lleva a cabo de forma autocatalítica, pues el propio fenómeno crea las condiciones necesarias y suficientes para su proceso.

En el fondo de la picadura, situado en la zona anódica durante la incubación, tiene lugar un rápido paso a la disolución de los iones metálicos (M^+), mientras que en las zonas catódicas circundantes se realiza la reducción del oxígeno mediante la formación de iones OH^- . Las zonas catódicas resultan

así protegidas por la zona anódica de la picadura.

El flujo de la corriente entre zona anódica y zona catódica mantiene la continuidad de transporte de iones metálicos a la disolución. En el fondo de la picadura se manifiesta una acumulación de iones Cl^- que permite la formación de cloruros metálicos fácilmente hidrolizables. Esta acumulación, aumenta la acidez de la disolución en el fondo de la picadura (disminuye el pH), acelerando la velocidad de penetración del ataque, mientras que la práctica ausencia de oxígeno en la profundidad de la picadura impide cualquier tentativa de reconstrucción del estrato pasivo.

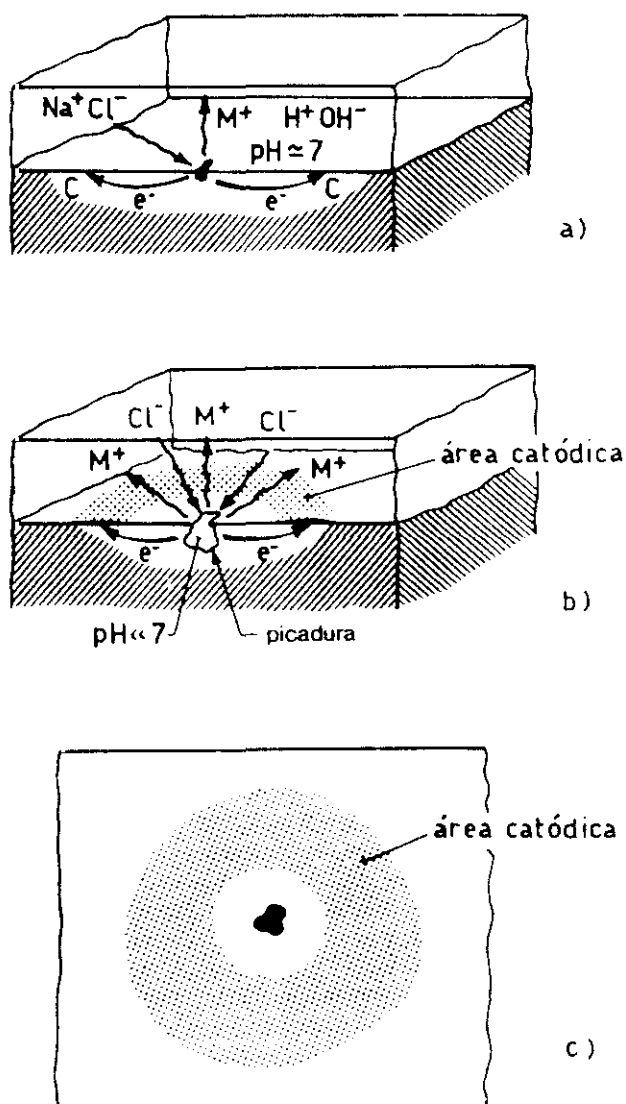


Fig. 7. Proceso de la formación de una picadura.

Desde un punto de vista metalúrgico, la corrosión por picaduras se combate seleccionando, cuando existan las condiciones previas para que sea posible este tipo de ataque, aceros inoxidable cuyo estrato pasivo sea más estable y resistente.

La tabla III muestra cualitativamente el efecto más o menos beneficioso de los diversos elementos de aleación en los aceros inoxidable frente a la corrosión por picaduras. En general, la máxima resistencia la presentan los tipos austeníticos que contienen molibdeno, como el AISI 316 y el AISI 317. La resistencia a este tipo de corrosión se reduce al pasar de los tipos anteriormente citados a los austeníticos al Cr-Ni (AISI 304 y similares), a los ferríticos al Cr y a los martensíticos.

ELEMENTOS DE ALEACIÓN	EFFECTO SOBRE EL ACERO INOXIDABLE
Azufre y selenio	Disminuyen la resistencia
Carbono	Disminuye la resistencia especialmente en condiciones de sensibilización
Cromo, níquel, molibdeno, nitrógeno	Aumentan la resistencia
Silicio	Disminuye la resistencia; la aumenta en presencia de molibdeno
Titanio Niobio	Disminuyen la resistencia en FeCl_3 ; sin efecto ante otros agentes agresivos

Tabla III. Efecto de los elementos de aleación en el fenómeno de corrosión por picaduras.

Para la puesta en servicio de aceros inoxidable, es necesario tomar las

precauciones adecuadas, para que el estrato pasivo sea uniformemente resistente en todos los puntos de la superficie. Conviene tener en cuenta las siguientes precauciones [1]:

- Asegurar la total descontaminación de las superficies, eliminando toda traza de hierro.
- Eliminar mecánicamente o mediante decapantes la capa de óxidos metálicos que se forma sobre los cordones de soldadura y en las zonas térmicamente afectadas adyacentes a los mismos. En caso contrario, esa película, apenas protectora y rica en irregularidades y discontinuidades (poros, fisuras, etc.) puede ser objeto de foco de corrosión por picaduras.
- Evitar la sensibilización del material, tanto en procesos de soldadura como por calentamientos en el intervalo crítico de precipitación de los carburos de Cr en los límites de grano, utilizando en la medida de lo posible, aceros inoxidables de bajo contenido en carbono ($C < 0,03\%$).
- Evitar la presencia de intersticios en las superficies del producto en contacto con el medio agresivo, porque esto pudiera generar corrosión por picaduras.
- Emplear inhibidores de la corrosión.

La corrosión por picaduras es el resultado de un fallo de la capa pasiva. Las soluciones de ensayo deben ser suficientemente oxidantes para favorecer la pasividad, y el cloruro se presenta como un elemento que rompe la capa pasiva e inicia la corrosión localizada. Por ejemplo, una solución al 6% de $FeCl_3$ es un medio común para comprobar la corrosión por picaduras [115]. Los iones férricos actúan como oxidantes por la reducción a iones ferrosos, y el cloruro es el agente de picadura. La hidrólisis de esta disolución produce un pH ácido de 1,2. La combinación de un oxidante fuerte para mantener la

pasividad, una solución ácida y los cloruros, tiene como resultado un ambiente agresivo para comprobar la resistencia de los aceros inoxidable frente a la corrosión por picaduras.

Sin embargo hay autores que no le conceden tanta importancia a la capa pasiva en los procesos severos de corrosión por picaduras, sino que dan más importancia al interior de la picadura (el transporte iónico y las especies químicas) [116].

La susceptibilidad aumenta con la temperatura en las disoluciones de cloruro en presencia de un oxidante fuerte. A menudo se busca una temperatura mínima que cause picadura para caracterizar la resistencia a la corrosión por picadura. El oxígeno disuelto es suficiente para pasivar los aceros inoxidable e inducir picadura en presencia de cloruros. En este caso, sin embargo, la elevación de la temperatura puede reducir el número de picaduras debido a la disminución de la solubilidad del oxígeno disuelto.

Ives hace una revisión de la historia de la observación metalográfica de la picadura. El primer trabajo fue recogido por mineralogistas usando técnicas de ataque por picaduras para determinar la cristalografía de minerales naturales. Tales picaduras reflejan invariablemente la simetría cristalográfica de los cristales disueltos debido a la anisotropía, determinada cristalográficamente, de la disolución del cristal y a la ausencia de barreras que interfieren con el transporte posterior de especies disueltas de la superficie. Sin embargo la presencia de barreras es normal, particularmente en el desarrollo de picaduras en las superficies metálicas, y dichas barreras controlan la morfología de la picadura resultante. En ausencia de cualquier capa, sólo habrá picaduras localizadas si hay áreas de alta energía dentro de la superficie expuesta del cristal, como por ejemplo dislocaciones. La corrosión por picaduras tiene lugar donde la capa protectora esté rota por una

u otra causa. En aleaciones comerciales, las inclusiones son consideradas la primera fuente de rupturas. Sin embargo, otros defectos, intrínsecos de la aleación o producidos por el ambiente, pueden producir corrosión localizada. También es de suma importancia el estado de la superficie, la microestructura y la presencia de impurezas [117,118].

Xu y col estudian el mecanismo de la corrosión por picaduras, basado en la ruptura de la capa pasiva [119].

La susceptibilidad a la corrosión por picaduras en solución de NaCl para el AISI 316, se ve afectada por tratamiento previo de trabajo en frío. El número de picaduras aumenta con la deformación [120].

Tanno y col estudian la corrosión por picaduras en aceros inoxidable pero en el intervalo de temperaturas de 298 a 523 K, encontrando que a la temperatura más elevada se produce corrosión generalizada. Utilizan como inhibidores sulfatos, nitratos y molibdatos [121].

Wang y col estudian el efecto de la concentración de Cl^- y la temperatura en la picadura del AISI 304, encontrando una relación lineal entre el potencial de picadura y el logaritmo de la concentración de Cl^- [122].

Sin embargo en agua de mar natural, el aumento de temperatura de 298 K a 313 K tiene un efecto beneficioso para algunos aceros inoxidable estudiados. Este aumento trae consigo un aumento de la resistencia a la iniciación de la corrosión y a una disminución de velocidad de propagación de la corrosión localizada. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, disminuye la velocidad de reducción del oxígeno en las superficies catódicas debido a una disminución en la actividad bacteriana aeróbica [123].

Roshdy estudia la influencia de la temperatura para el AISI 316, comprobando que aumenta la corrosión cuando aumenta la temperatura [124].

Daufin y col realizan un estudio electroquímico y micrográfico de aceros inoxidable en una disolución oxidante de cloruros, demostrando que la iniciación de la picadura depende del potencial de la aleación y del tiempo en contacto con la disolución [125].

Newman y col estudian la influencia de la adición de especies de azufre a soluciones cloruradas, sobre el AISI 304 [126].

El comportamiento frente a la corrosión por picadura del AISI 316L en disoluciones conteniendo cloruros, depende de la concentración de cloruro, del pH, del oxígeno disuelto y de la temperatura. Mediante técnicas electroquímicas se demuestra que la velocidad de corrosión, el potencial de picadura, y el potencial de repasivación son funciones lineales de la concentración de Cl^- . En general bajos pH, alta concentración de Cl^- y estanqueidad, son las condiciones más favorables para la iniciación y la propagación de las picaduras [127].

a) Influencia de los elementos de aleación en la corrosión por picaduras.

La adición de elementos como N, Mo y Zr, aumenta la resistencia a la corrosión localizada del AISI 304, debido a su influencia en el potencial.() Los ensayos se efectuaron en disoluciones cloruradas aireadas, y comprobaron la disminución de la velocidad de disolución [128].

Lu demuestra que el nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión por

picaduras de los aceros inoxidable. Sugiere que cuando la pasividad se rompe, el N inhibe la disolución anódica aumentando en la superficie la concentración de elementos beneficiosos de la aleación, como por ejemplo el Cr [129].

La adición de iones molibdato a disoluciones cloruradas modifica el potencial de picadura del AISI 304, mostrándose como un inhibidor, aumentando su acción al aumentar la relación molibdato/cloruro y la temperatura. La adición de molibdato después de la iniciación de la picadura en el AISI 304, repasiva las picaduras y fija el potencial de picadura [130].

Stewart comprueba el efecto de las inclusiones de azufre en los aceros inoxidables austeníticos. Para el AISI 304L, las inclusiones ricas en azufre, son zonas preferentes de nucleación de picaduras y el tiempo de duración de picaduras inestables está relacionado con el tamaño de partícula de la inclusión. Propone que el azufre de la inclusión ayuda a estabilizar el crecimiento de la picadura. Sin embargo si se añade el azufre mediante la técnica de láser (LSM), aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras, debido a la reducción del tamaño de partícula de la inclusión [131].

Mediante análisis de superficie y técnicas electroquímicas, Ke comprueba la formación de picaduras cerca de las inclusiones de MnS para el AISI 304 en una disolución de NaCl y Na₂S₂O₃ [132].

Baker efectúa un estudio microscópico de las inclusiones de manganeso en el acero AISI 316. Durante la etapa inicial de la disolución del MnS, la superficie metálica expuesta, se repasiva. El inicio de la corrosión depende de la concentración de Cl⁻ dentro de la cavidad, alcanzando un valor capaz de precipitar el MnCl₂ [133].

Fujiwara y col consiguen con aceros austeníticos con muy bajo contenido en azufre ($<0,001\%$) y bajo en manganeso igual resistencia a la corrosión por picadura que el AISI 316 [134].

Oldfield estudia el efecto de elementos minoritarios en el AISI 316 al someterlo a la acción del agua de mar. Para un nivel dado de S, contenidos en Mn entre 0,5 y 1,5 %, no tienen ningún efecto, pero por debajo del 0,5 % existe un gran aumento en la resistencia a la corrosión. Sin embargo independientemente del nivel de Mn, al disminuir la concentración de S, aumenta la resistencia a la corrosión. El nitrógeno tiene un efecto negativo en el intervalo de 0,1 a 0,15 %, y un efecto positivo por encima del 0,2 % [135].

Brigham y col estudian el efecto de los elementos de aleación en los aceros austeníticos en el fenómeno de corrosión por picaduras, basándose en el parámetro de la "temperatura crítica de picadura" (CPT). Adiciones de molibdeno en el intervalo de 0 a 7,5%, ejercen tanto un papel beneficioso como progresivo, aumentando la resistencia a la formación de picaduras, particularmente en aceros con bajo contenido en manganeso. La adición de otros elementos, como Cu, Ni, N y Si, no tiene un efecto significativo [136].

Otros autores demuestran que el Ni no tiene ningún efecto en este tipo de corrosión, mediante estudios de espectroscopía Raman. El Mo limita la disolución del metal por la formación de una capa protectora de molibdato tetravalente. Una vez iniciada la picadura, el Cr como bicromato, se sitúa en el lugar del cloruro en la capa, protegiendo a la superficie del metal del ataque del cloruro y disminuyendo la velocidad de corrosión [137].

Sugimoto y col estudian la razón por la cual la adición de molibdeno a los aceros inoxidables al Cr-Ni, aumenta la resistencia a la corrosión por picaduras, examinando la capa pasiva mediante técnicas de curvas de

polarización anódica, impedancia y rayos X. Las capas pasivas que contienen molibdeno, están formadas por complejos de Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} y Mo^{6+} . El contenido en molibdeno de estas capas aumenta casi linealmente al aumentar la cantidad de molibdeno en estos aceros. También un aumento de la concentración de molibdeno, proporciona un aumento del espesor de la capa pasiva [138].

El papel del molibdeno en la resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl de los aceros inoxidable fue observado por Lemaitre. El molibdeno como elemento de aleación en el acero o añadido al medio como molibdato, aumenta la resistencia a la ruptura local de la capa pasiva, aunque el mecanismo no es el mismo en ambos casos [139].

b) Ensayos normalizados en medios clorurados.

1- Norma ASTM D 1141-52. La disolución de ensayo es NaCl con un pH ajustado a 8,2 con NaOH [140].

Se ha comprobado con técnicas electroquímicas, que al someter al acero AISI 316L a la acción del agua de mar natural o de laboratorio, se obtienen diferentes resultados. Este hecho se atribuye a las bacterias presentes en el agua natural, que disminuyen la resistencia de la capa pasiva [141].

2- Test de cloruro férrico, según la norma ASTM G 48-76, revisada en 1980 [115]. Existen dos métodos:

Método A: Test de inmersión total en FeCl_3 , utilizado para determinar la resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidable.

Método B: Test de crevice en FeCl_3 , que analiza la corrosión por

picaduras y la intersticial (crevice) en los aceros inoxidable.

El FeCl_3 es un medio muy agresivo y causa rápidamente corrosión por picaduras. El número de picaduras aumenta linealmente con el tiempo de ensayo. Estudios realizados en el acero AISI 316L, muestran que el ataque aparece en determinados planos y la velocidad de crecimiento es función de $t^{1/3}$ [142].

3- Ensayo en cámara de niebla salina, según la norma ASTM B 117-85. La solución de ensayo es NaCl al 5% [143].

1.3.2. Corrosión a elevada temperatura.

Se entiende por oxidación seca, directa u oxidación a elevada temperatura, al proceso por el cual se produce una combinación del metal con el medio, por reacción química directa. Los átomos metálicos reaccionan con la sustancia agresiva, que es generalmente un gas, y el fenómeno afecta a toda la superficie metálica de forma similar.

En la figura 8, se indican los distintos tipos de corrosión a elevada temperatura.

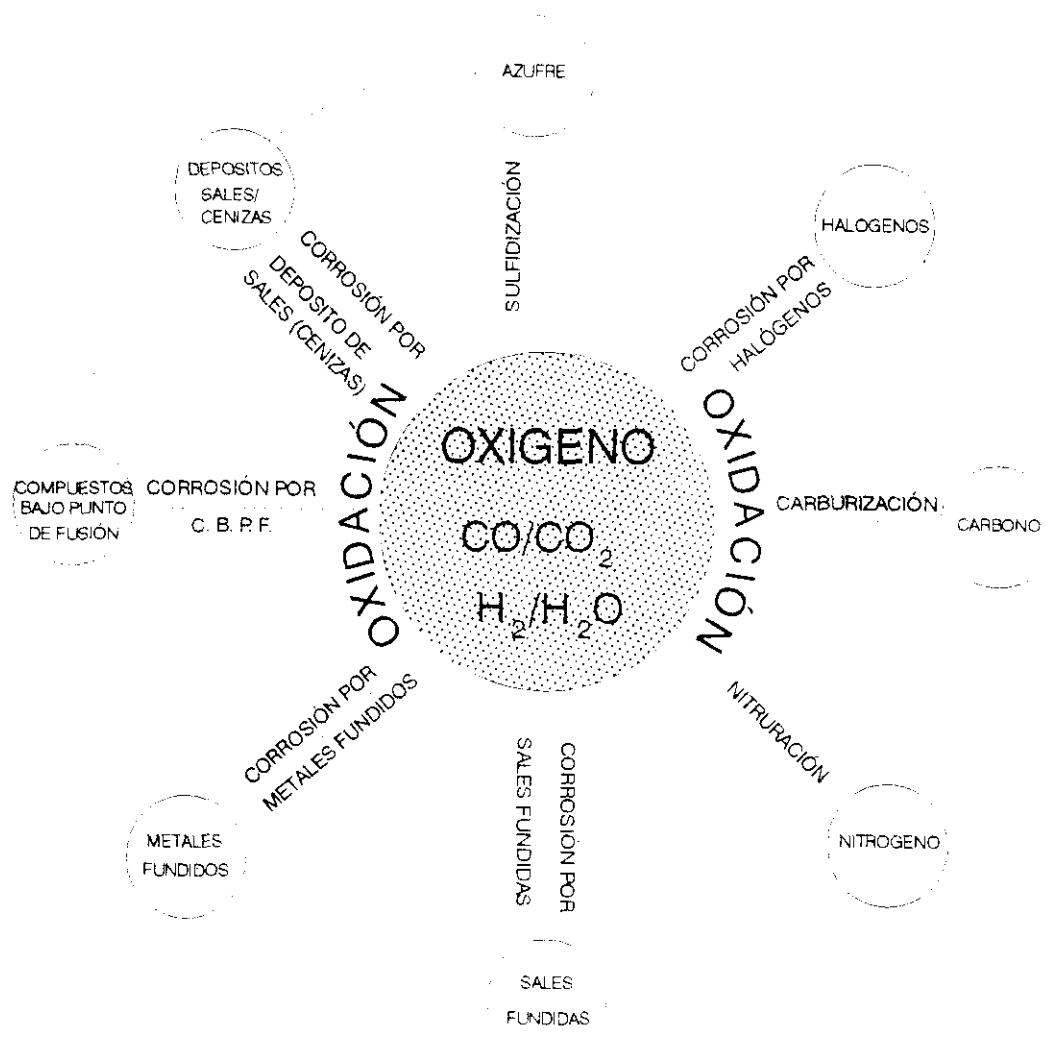


Fig. 8. Diferentes tipos de corrosión a elevadas temperaturas.

En la llamada oxidación directa, el término oxidación debe tomarse en el sentido más amplio de pérdida de electrones, no abarcando sólo la reacción metal-oxígeno, sino a cualquier combinación del metal, dando lugar a iones cargados positivamente. Este fenómeno de corrosión seca, se produce normalmente en los metales expuestos a gases y vapores calientes, siendo típica la formación de películas de óxido en los materiales metálicos sometidos a la acción del oxígeno del aire a temperaturas elevadas.

Las características peculiares de la oxidación directa, hace que los productos de ataque se originen en íntimo contacto con la superficie metálica, y si éstos no son volátiles en el medio gaseoso o solubles en un medio líquido, introducen habitualmente un efecto de barrera sólida entre el metal y el medio agresivo. Esta capa de productos de corrosión actúa simultáneamente de conductor de electrones y de iones, a diferencia de la corrosión electroquímica en la que el circuito eléctrico se completa a través del electrolito (solución de conductividad iónica), donde la carga es transportada por los iones. El agente agresivo más frecuente es el oxígeno [144-148].

Entre las causas que originan que la capa de productos de corrosión no desempeñe una verdadera barrera a la difusión, podemos destacar las siguientes:

- 1) Formación de capas porosas y discontinuas.
- 2) Formación de óxidos volátiles.
- 3) Disolución de los óxidos por eutécticos de bajo punto de fusión o por reacción con sustancias para formar mezclas que se fundan fácilmente a temperaturas moderadas.

En la figura 9 se muestra el mecanismo de formación de la capa de óxido, como se aprecia es necesario que la película tenga cierta conductividad iónica y electrónica, para que la reacción de corrosión pueda seguir una vez superada la primera etapa de formación de la capa oxidada.

- Iónica: Para que los iones puedan desplazarse a través de la película de óxido. Este desplazamiento está limitado por el diámetro del ión con respecto al parámetro reticular, y sin embargo, está favorecido

por los defectos de la red.

- Electrónica: Para que exista flujo de electrones, en la misma dirección que los iones cargados positivamente. Esta es una condición necesaria para que se produzca el crecimiento de la película.

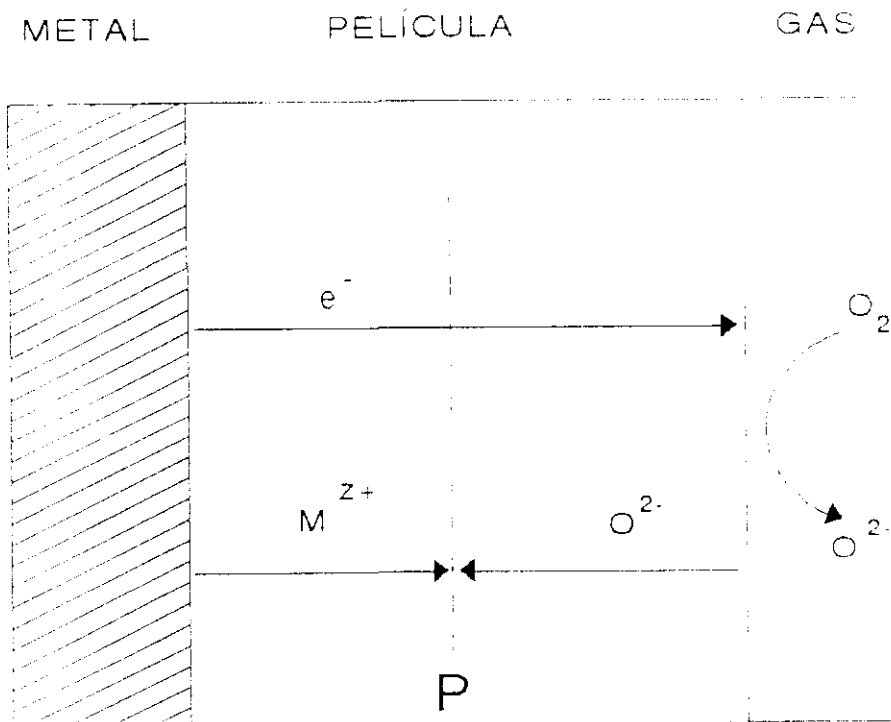


Fig. 9. Mecanismo de formación de óxidos.

La formación de un óxido será tanto más difícil cuanto más lo sea la conducción de electrones a través de la película (baja conductividad electrónica), y cuanto más difícil sea la conductividad de iones a través de la película (baja conductividad iónica).

El diseño de aleaciones resistentes a la corrosión a elevada temperatura se basa en la elección de materiales capaces de producir películas protectoras

(de baja conductividad iónica y/o electrónica), en las condiciones de operación (atmósfera agresiva, temperatura, etc.).

A diferencia de los procesos de corrosión que transcurren por mecanismo electroquímico, en los fenómenos de corrosión a elevada temperatura no existe electrólito, el ataque es homogéneo o generalizado, la circulación de electrones tiene lugar a través de la película de óxido y no a través del propio metal desde la región anódica a la catódica, y además el producto de corrosión que suele ser un óxido, se forma in situ sobre la superficie del metal y no en el seno del electrólito.

Estos óxidos formados sobre la superficie del metal, no suelen tener estequiometría exacta. En general, se aprecia que los óxidos más próximos al metal, son más pobres en oxígeno, mientras que aquellos más cercanos al agente agresivo, son más ricos en oxígeno, manteniéndose la neutralidad eléctrica a través de diversos mecanismos [149].

La formación de un óxido metálico sobre la superficie desnuda del metal, dificulta la posterior entrada de las sustancias reaccionantes [150].

Cuando un metal es sometido a abrasión a temperatura ambiente, se rompe la película protectora de óxido, pero vuelve a formarse muy rápidamente sobre la superficie desnuda. De no producirse esta capa protectora, el metal se consumiría totalmente y con rapidez en forma de óxido. Por tanto la propia resistencia a la corrosión depende de la capa de óxido que se forma espontáneamente [151-154].

a) Aspectos cinéticos.

En la oxidación directa de un metal, el conocimiento de la evolución de

la capa de óxido, de cómo crece su espesor y de cómo se reduce paralelamente la sección del metal en función del tiempo, tiene una gran importancia práctica. En estos datos se basan las estimaciones de la vida útil de una pieza expuesta a la acción de atmósferas oxidantes.

El estudio cinético de los procesos de corrosión se basa fundamentalmente en el conocimiento de la ley matemática que relaciona la cantidad de metal que se pierde o el crecimiento en espesor de la película de óxido (y) con el tiempo (t).

La mayoría de los fenómenos de corrosión se ajusta a algunas de las siguientes leyes cinéticas:

-Ley lineal: $y = K_1 t$ (10)

-Ley parabólica: $y^2 = K_2 t$ (11)

-Ley logarítmica: $y = K_3 \ln t$ (12)

-Ley asintótica: $y = K_4 (1 - e^{kt})$ (13)

La aparición de un tipo u otro de ley se debe al carácter más o menos protector de la película de óxido. Así una ley lineal, indicaría la formación de capas sin ninguna capacidad protectora. La asintótica, películas que prácticamente aíslan al metal del medio. Las más habituales son los casos intermedios, leyes parabólicas o logarítmicas, que aseguran una larga vida en servicio de las piezas metálicas.

Por otra parte el valor de la constante de la ley cinética es determinante y en muchos casos constituye el elemento de decisión en la selección de aleaciones resistentes a la corrosión. Entre dos materiales metálicos que experimenten corrosión en un medio determinado, y cuyo proceso se ajuste a una determinada ley cinética, deberá elegirse aquel que conduzca a una

constante menor.

Una vez formada la primera película de óxido, para que ésta siga creciendo es preciso que el catión metálico y el anión oxígeno entren en contacto. El proceso transcurre de la siguiente manera [155]:

- a) Los átomos de la superficie del metal se ionizan.
- b) Los electrones que dejan libres deben trasladarse a través de la capa de óxido hasta la interfase óxido-atmósfera e ionizar al óxido (conductividad electrónica).
- c) Una vez formados los iones Me^{2+} y O^{2-} es preciso que se pongan en contacto, para ello el catión metálico debe desplazarse a través de la capa de óxido desde la interfase metal-óxido a la interfase óxido-atmósfera (conductividad aniónica), o bien se debe producir el desplazamiento de ambos.

b) Influencia de la temperatura sobre la ley cinética.

A temperatura ambiente o temperaturas medias, las películas de óxido formadas son extremadamente delgadas, si bien, normalmente, son continuas y protectoras. A menudo, al cabo de un corto tiempo, el proceso puede considerarse *prácticamente detenido*.

Debido a su insignificante espesor, éstas películas muestran inclinación a seguir la orientación del metal base. La continuidad con el retículo metálico puede suponer cierta distorsión de los parámetros de la red de la capa de óxido [156].

Un factor decisivo para explicar el escaso crecimiento de la película de óxido y, por tanto, de la baja velocidad de oxidación del metal, es la lenta difusión iónica o atómica en estado sólido a baja temperatura. Metal y oxígeno una vez ionizados, difunden con enorme lentitud a través de la película continua de óxido que cubre la superficie metálica, para producir nuevas cantidades de óxido.

A menudo a bajas temperaturas, la velocidad de oxidación es inversamente proporcional al tiempo t :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{t} \quad (14)$$

Integrando resulta una ley de tipo logarítmico:

$$y = K \ln t \quad (15)$$

Siendo y el espesor de la capa de óxido y K una constante. Esto implica una velocidad de oxidación y crecimiento de la capa oxidada que disminuye rápidamente al crecer el espesor de la película.

Hay diversas teorías que tratan de explicar este comportamiento, si bien ninguna parece tener validez general. Bradford sugiere que el mecanismo de crecimiento logarítmico implica campos eléctricos a través de la capa de óxido. Tales campos son posibles por la baja conductividad electrónica del óxido a bajas temperaturas. Los procesos controlantes son la migración de cationes a través de la capa, y la emisión de electrones a través de la interfase metal-óxido [157].

Cualquier teoría debe justificar una dificultad creciente a la oxidación que debe manifestarse a un ritmo mucho más rápido de lo que sería lógico esperar del simple aumento de espesor de la película. Estas son algunas explicaciones propuestas:

- 1) La baja velocidad de difusión iónica en estado sólido a esas temperaturas, que impide el contacto entre anión y catión y por tanto la formación de nuevas moléculas de óxido.
- 2) La estructura reticular de la película de óxido, en las primeras etapas de su formación, se adapta al retículo del propio metal a partir del cual se forma. La distorsión de los parámetros de red de óxido supone un nuevo impedimento al movimiento de iones a través de su red.
- 3) La difusión iónica está desfavorecida también por la formación de cavidades (microporos) como consecuencia de la acumulación de vacantes derivada del fenómeno de distorsión reticular. Estos microporos contribuyen a hacer más difícil la difusión de las especies iónicas. De la misma manera, la posible precipitación de partículas de una segunda fase (óxido del metal aleante en el seno de la matriz de óxido del metal base, por ejemplo) introduce nuevas dificultades a los mecanismos de difusión iónica.

En ocasiones, aun cuando la difusión iónica esté favorecida, o exista algún fenómeno de transporte adicional, como la migración de iones como consecuencia del campo eléctrico generado en la propia película de óxido, el transporte del catión está favorecido hacia la región cargada negativamente y el anión en dirección contraria. El crecimiento de la película puede estar controlado por la conductividad electrónica de la película, fundamentalmente cuando la temperatura no es muy elevada.

En estas condiciones la velocidad de migración del ión es una función exponencial de la intensidad del campo eléctrico que se genera entre los extremos de la película, y la ecuación cinética (16) que regula el proceso es de tipo logarítmico inverso:

$$\frac{1}{y} = K \operatorname{Ln} \left[\frac{1}{cte} + 1 \right] \quad (16)$$

Leyes como ésta son características de la oxidación del cobre a temperaturas bajas.

Cuando el metal opera a elevada temperatura (aproximadamente por encima de los 423 K) las leyes cinéticas suelen ser del tipo:

$$y^n = K t \quad (17)$$

A menudo $n=2$, es decir, la ley es de tipo parabólico, aunque en ocasiones n se aproxima a 3, originando leyes cúbicas.

La velocidad de crecimiento de la película de óxido sería entonces (19):

$$n \, y \, dy = K \, dt \quad (18)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{ny} \quad (19)$$

La relación entre velocidad de crecimiento y el espesor es ahora inversa y lineal, es decir, disminuye con el tiempo de forma menos acusada que en el

caso de leyes logarítmicas. El motivo fundamental de este comportamiento es la mejora de la conductividad de las especies iónicas cuando aumenta la temperatura, puesto que el coeficiente de difusión en estado sólido para una especie determinada depende exponencialmente de la temperatura.

En la oxidación a elevada temperatura cabe diferenciar dos casos extremos en la oxidación del metal. La formación de películas compactas y protectoras, y la formación de películas no protectoras y continuas.

Cuando se forman películas no protectoras la oxidación progresa muy rápidamente. Si las películas son protectoras, la velocidad de oxidación disminuye con el tiempo, y a menudo no proporcionan una garantía permanente para el metal, que acaba sufriendo grave deterioro de continuar las condiciones de oxidación [148].

El crecimiento lineal, con una velocidad de oxidación constante, es posible con películas no protectoras, en las que el óxido presenta innumerables poros y grietas, o tiene temperaturas de fusión o volatilización inferiores a las de trabajo.

Aun cuando las películas empiecen siendo compactas y protectoras, después de haber alcanzado un cierto espesor, las tensiones mecánicas creadas en ellas pueden inducir roturas y fallos de continuidad en la película de óxido, pudiéndose romper y regenerar repetidas veces, dando lugar a una ley prácticamente lineal [158-159]. Este comportamiento queda reflejado en la figura 10.

En otras ocasiones, la película está constituida por dos capas; una gruesa discontinua, no protectora, que aumenta continuamente en espesor, y otra interna en íntimo contacto con el metal, delgada, en estado de tensión

pero sin roturas, que no crece en espesor, pues las tensiones mecánicas tienden a deteriorarla y romperla en la parte más externa, que pasa entonces a formar parte de la capa superior continua. En este caso, la cantidad de óxido formado en función del tiempo se adapta a la ley llamada para-lineal, en la que, después de un primer tramo de crecimiento parabólico, sigue un crecimiento rectilíneo, cuando el agrietamiento de la película de óxido, al superar un determinado espesor, hace que no se incrementen ya más las dificultades para el proceso de oxidación.

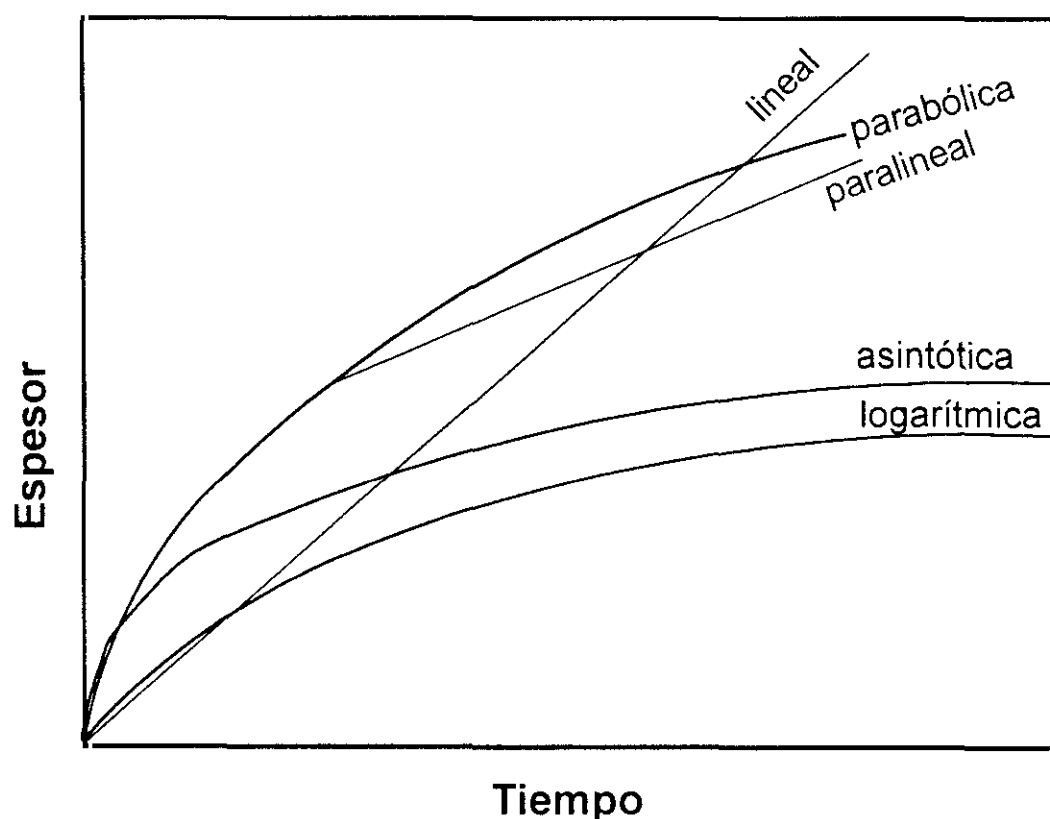


Fig. 10. Variación del espesor de la capa de óxido en función del tiempo para las distintas leyes cinéticas.

c) Efecto de los elementos de aleación.

La velocidad de oxidación disminuye al aumentar el contenido en cromo de la aleación hasta el 20%, generándose óxidos de cromo hasta ser los

predominantes en la capa de óxido en las aleaciones Fe-Cr, a temperatura de 1273 K. Efecto similar se produce en las aleaciones de níquel y cobalto utilizadas en servicio a elevadas temperaturas. El níquel junto con el cromo, aumentan la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. El silicio forma capas resistentes en unión del cromo. Se añade a concentraciones del 2 al 3% a muchas aleaciones, para aumentar la resistencia a la oxidación, especialmente a bajas temperaturas.

El aluminio forma óxidos protectores, pero a más baja velocidad que el cromo, pero no puede reemplazarlo porque no se forma con la suficiente rapidez, como para reparar el daño mecánico causado durante la oxidación.

Molibdeno, wolframio y niobio proporcionan un pequeño aumento en la resistencia a la oxidación, pero se añaden a menudo para mejorar las propiedades mecánicas a elevadas temperaturas.

Corwin ha patentado un método para aumentar la capacidad protectora de los óxidos formados en los aceros inoxidable, añadiendo pequeñas cantidades de Li, Na, K, Y, La, Ce, Ca, Mg, Ba, Al, Be, Sr o mezclas de estos elementos. Su aplicación se ha efectuado en ciertos tipos de motores (turbinas de vapor avanzadas, diesel de alta temperatura) y como componentes de hornos industriales [160].

La resistencia a la corrosión de aleaciones Fe-Cr-Ni aumenta al aumentar el contenido en Cr y Ni, siendo el Cr el elemento más crítico. También se ha comprobado que adiciones de Si, Al o CE también son beneficiosas para este tipo de aleaciones [161].

Basu y col efectúan un estudio de la influencia del Si y del tamaño de grano en aceros inoxidable austeníticos sometidos a procesos de oxidación.

Producen mediante métodos convencionales y por solidificación rápida aleaciones austeníticas del tipo Fe-18Cr-20Ni-1,5Mn conteniendo distintas cantidades de Si (0, 0,6 y 1,5%). A continuación estudian la resistencia a la oxidación a 1173 K, para aclarar el papel de la microestructura y el contenido en Si sobre las propiedades frente a la oxidación. En el acero preparado de forma convencional y sin Si, se forman inclusiones de Fe, que desaparecen al disminuir el tamaño de grano en los aceros preparados por el proceso de solidificación rápida y por la adición de Si. Las menores ganancias en masa se consigue cuando se forma una capa continua de Si entre la aleación y la capa externa de Cr. La formación de la capa de Si requiere la combinación de un tamaño de grano fino y alto contenido en Si [162].

Prior y col estudian el comportamiento frente a la oxidación a temperaturas comprendidas entre 873 y 1173 K del acero AISI 316 modificado, al sustituir V por Mo. Las curvas de ganancia en masa frente al tiempo son en ambos casos parabólicas, pero la velocidad es mucho más baja para el acero con V, ya que se forma la espinela FeV_2O_4 que retarda los procesos de difusión desde y hacia el substrato [163].

Lal estudia el acero AISI 316 obtenido por pulvimetalurgia al someterlo a 823 K y el efecto de diversas adiciones como Cu, Sn, P y Si, mostrando la mejor respuesta frente a la oxidación la muestra que contenía un 1% de P añadido [164].

El comportamiento frente a la oxidación del acero inoxidable AISI 316 con nitrógeno fue investigado para estudiar el mecanismo para aumentar la resistencia a la fricción y al desgaste. El nitrógeno hace aumentar el espesor de la capa de óxidos a 473 y 773 K debido a la formación de nitruros de cromo. A 473 K el nitrógeno facilita la formación de óxidos de tipo espinela, que lo hace más resistentes al desgaste [165].

También se ha estudiado la influencia de la sustitución de 1,12 ó 2,03 % de Nb por 1,9% de Mo en el AISI 316L. Las capas formadas en todas las aleaciones son estables. La aleación conteniendo el 1,12% de Nb y sin Mo da los mejores resultados con respecto a la estabilidad de la capa oxidada, tiene la menor ganancia en masa, y también generalmente mejores propiedades mecánicas que el acero AISI 316L [166].

Khanna estudia la influencia del vapor de agua sobre el AISI 304 oxidado en oxígeno seco y en oxígeno conteniendo un 2% de vapor de agua a 1173 K, encontrando que en este último caso aumenta mucho la velocidad de corrosión. Mediante diversas técnicas comprueba que el oxígeno seco favorece la formación de capas ricas en Cr, mientras que con vapor de agua se forman capas porosas ricas en óxido de hierro [167].

d) Técnicas para el estudio de las capas de óxido.

La espectroscopía Raman es una técnica muy útil para una caracterización no destructiva de las capas superficiales metálicas [168,169]. Boucherit y col la emplean para el estudio de aleaciones de Fe. En el caso de oxidación rápida a 1473 K el proceso es muy heterogéneo. Dependiendo del tamaño de grano, se han detectado α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ y varias espinelas en las cuales se encuentra el Ni junto con el Cr [170].

También Inoue y col utilizan esta técnica para el estudio de las capas de óxido formadas en distintos tipos de aceros inoxidables (AISI 304, 316 y 310) a temperaturas comprendidas entre 573 y 1073 K. Cuando la temperatura de oxidación es menor de 873 K, se forma Fe₂O₃ y Fe₃O₄. Por otro lado la capa protectora para temperaturas mayores de 873 K está compuesta de Cr₂O₃, MnCr₂O₄ y FeCr₂O₄ [171].

Otra de las técnicas más utilizadas para el estudio de capas de óxido es la espectroscopía Mössbauer. Slowick y col la emplean para la caracterización de las capas de óxidos formadas en distintos tipos de aceros, comprobando que la oxidación de los aceros inoxidable es mucho menor que la de los aceros al carbono incluso a tiempos más largos y mayores temperaturas [172].

Nomura y col estudian los aceros inoxidable AISI 304 y 316 tratados a diversas temperaturas, mediante espectroscopía Auger y Mössbauer. Las capas de óxido más exteriores se enriquecen con Fe después del tratamiento térmico a temperaturas menores de 873 K, y con Cr cuando la temperatura es superior a 973 K [173].

Allen y col mediante varias técnicas (Auger, SEM, XPS) estudian las capas de óxido formadas en el acero AISI 304L expuesto a 600 K. La capa más externa que se forma rápidamente es Fe_2O_3 . Por debajo de ella se forma una capa que es una mezcla de óxidos de Fe-Cr [174].

1.3.3. Corrosión por ácidos orgánicos.

Los ácidos orgánicos constituyen uno de los grupos químicos usados más habitualmente en la industria. Estos ácidos son utilizados más como precursores de otras sustancias que para uso final como ácidos orgánicos. Son importantes para la preparación de componentes usados en la vida diaria, desde la aspirina a plásticos y fibras.

El estudio de la corrosión por ácidos orgánicos es complicado, no sólo por la cantidad de ácidos a considerar, sino también porque generalmente no se manipulan como sustancias puras, sino mezclados con ácidos inorgánicos, disolventes orgánicos, sales y mezclas de varios ácidos orgánicos. A veces son

usados como disolventes para otras reacciones químicas [175].

Características de la corrosión

Los ácidos orgánicos son ácidos débiles, pero proporcionan suficientes protones para actuar como verdaderos ácidos con muchos metales. Muchos ácidos orgánicos ni oxidan ni reducen a los metales y pueden ser usados satisfactoriamente con metales, tales como el Cu.

El comportamiento de los ácidos orgánicos frente a la corrosión de los aceros inoxidable de la serie 400 o del AISI 304, que son protegidos por capas de óxidos, es mixto (oxidantes y reductores). Esto hace extremadamente importante a los contaminantes, porque tienden a cambiar la capacidad oxidante de la mezcla de ácidos. Aire, Fe^{3+} , perácidos o peróxidos atacan rápidamente al cobre; y la presencia de Cl^- puede tener efectos desastrosos en los aceros inoxidables.

Los ensayos de corrosión en estos medios pueden ser difíciles. Las medidas electroquímicas son las más satisfactorias en soluciones acuosas diluidas de los ácidos, porque si la concentración crece la conductividad es muy baja. Lo mismo ocurre en soluciones de disolventes no acuosos. Tsinman adiciona NaCl para aumentar la conductividaad y favorecer la realización de las medidas electroquímicas en estos medios [176]. Existen datos electroquímicos en ácido acético, y soluciones de ácido fórmico mostrando comportamiento activo-pasivo [177].

Los ensayos de inmersión realizados en el laboratorio, muestran a menudo resultados erróneos, a menos que la atmósfera sea cuidadosamente controlada. Sin control atmosférico, la solución estará saturada con aire al principio del ensayo, pero lo perderá al aumentar la temperatura. Esta

situación puede conducir a resultados que varían ampliamente dependiendo de la duración del ensayo. Ensayos cortos de metales que muestran comportamiento activo-pasivo pueden llevar también a conclusiones erróneas, porque el metal puede permanecer pasivo por un corto período de tiempo, pero puede corroerse activamente tras una larga exposición.

Los ácidos orgánicos anhidros son normalmente mucho más corrosivos para los aceros inoxidable, que los ácidos orgánicos conteniendo incluso trazas de agua. Las altas velocidades de corrosión registradas en contacto con ácidos glaciales (concentrados) reflejan a menudo este efecto [175].

1.3.3.1. Ácido fórmico

Es el más ionizado de los ácidos orgánicos comunes y además el más corrosivo. Reacciona rápidamente con muchos compuestos oxidantes y reductores, y es algo inestable cuando la concentración se aproxima al 100%, descomponiéndose en CO y H₂O. Tanto el ácido como sus sales se utilizan en el teñido y acabado de las industrias textil y papelera, fabricación de fungicidas, insecticidas, lacas, medicina, como coagulante en la industria del caucho, como antiséptico en cervcería, en el plateado de vidrios, como plastificante de resinas vinílicas y como aditivo en el pienso de animales.

Los aceros inoxidable de la serie 400 no resisten al fórmico, excepto para soluciones muy diluidas y en frío, y rara vez se usan para servicio en fórmico.

El AISI 304 tiene una excelente resistencia a la corrosión al fórmico a temperatura ambiente a todas las concentraciones, y es el material de construcción preferido para el almacenamiento de este ácido. Sin embargo,

sólo es resistente a concentraciones del 1-2% a temperatura de ebullición.

El AISI 316 muestra excelente resistencia al fórmico en todas las concentraciones a temperatura ambiente, y por debajo del 5% a temperatura de ebullición. En condiciones corrosivas más severas, se requiere el uso de aleaciones Ni-Mo.

1.3.3.2. Ácido acético.

Está clasificado como un ácido débil, pero la acidez efectiva en sistemas acuosos aumenta rápidamente con la concentración. El ácido acético, así como sus derivados, se produce en grandes cantidades. Es el ácido orgánico más importante y se encuentra frecuentemente como un contaminante en otros procesos químicos orgánicos.

Se usa en la elaboración de anhídrido acético, acetato de celulosa, ésteres acéticos, ácido cloroacético, en la producción de plásticos, productos farmacéuticos, colorantes, insecticidas, productos químicos para fotografía, fabricación de vinagre en la industria de la alimentación; coagulante del látex natural, acidificador de pozos de petróleo, estampado de telas, etc.

Cuando este ácido se producía exclusivamente por destilación de madera, se utilizaron casi únicamente como materiales de construcción para aparatos y depósitos de almacenamiento el cobre y la madera. Para la obtención del ácido a partir de métodos de oxidación se comenzaron a utilizar el aluminio y los aceros inoxidables, siendo estos últimos los más usados en la actualidad. Sólo en casos excepcionales es necesario recurrir a aleaciones ricas en níquel o a materiales no metálicos como el Karbate o el Haveg.

Sekine y col estudian el comportamiento de aceros inoxidables ferríticos en disoluciones en ácido acético en ebullición, y encuentran que al aumentar los contenidos de Cr y Mo, la velocidad de corrosión disminuye [178]. También ensayan el AISI 316 en disoluciones de los ácidos fórmico y acético, haciendo un estudio de las capas pasivas que se forman [177].

Los aceros inoxidables de la serie 400, muestran bajas velocidades de corrosión en ensayos de laboratorio para soluciones de acético diluido. Sin embargo la experiencia en planta con estos materiales indica altas velocidades de corrosión y ataque local por picaduras, como consecuencia de ello son raramente usados en la producción de acético. El tipo AISI 304 es el más comúnmente empleado, encontrándose amplias aplicaciones en acético diluido y en el transporte y almacenamiento del acético concentrado a temperatura ambiente (camiones cisterna y depósitos). Elder observó que el 304 es un material satisfactorio en contacto con ácido acético concentrado a 353 K y para más bajas concentraciones en el punto de ebullición. A temperaturas de 333 K, se recomienda el uso del AISI 304L en soldadura para prevenir el ataque intergranular de las zonas afectadas térmicamente [179].

El AISI 316 es la aleación más comunmente usada en equipos de procesamiento de ácido acético, ya que presenta un campo amplio de pasividad para las condiciones de temperatura, concentración de ácido y contaminantes orgánicos e inorgánicos que se encuentran normalmente en la fabricación y almacenamiento de este ácido (a temperatura elevada). Resiste al acético glacial en el punto de ebullición. Para aplicaciones a más alta temperatura se recomienda el AISI 316L, pero puede producirse corrosión localizada si el ácido acético está contaminado con cloruros inorgánicos o ácidos como clorhídrico o sulfúrico, aumentando la intensidad del ataque con la temperatura. Cuando hay condiciones reductoras en el medio, el uso del acero AISI 316 no es adecuado, y pueden utilizarse aceros del tipo 20/29-Mo-Cu.

El anhídrido acético fue producido como un coproducto del antiguo proceso de oxidación del acetaldehído por ácido acético y se encuentra en otros sistemas de ácidos. Cuando el acético es realmente anhídrido o contiene pequeñas cantidades del anhídrido, la velocidad de corrosión en el AISI 316 aumenta drásticamente. La experiencia muestra que unas pequeñas décimas de agua en tanto por ciento reducen la corrosión.

La transferencia de calor a través de las paredes del metal, como ocurre en los cambiadores de calor, puede modificar de forma significativa las características de resistencia a la corrosión del metal. Groves y col sugieren un método para probar el comportamiento frente a la corrosión de metales bajo condiciones de transferencia de calor en fórmico y acético [180].

1.3.3.3. Ácido oxálico.

Se emplea en la fabricación de colorantes y de disoluciones limpiadoras para imprenta, litografía, grabados y madera, en las industrias químicas, de curtidos, textiles y cervecera; en la obtención del ácido fórmico, como reactivo de análisis y como reactivo de separación de las tierras raras.

Es más corrosivo para los aceros inoxidable que el ácido acético. Los aceros austeníticos al Cr-Ni resisten bastante bien las soluciones de cualquier concentración del ácido puro, siempre que se encuentren a temperatura ambiente, pero se atacan apreciablemente por soluciones al 10% a 323 K. La adición de molibdeno o silicio a estos aceros mejora la resistencia a la corrosión. Los oxalatos que se forman en el ataque de los aceros inoxidables austeníticos son sales relativamente poco solubles, y de la forma en que se depositen o queden adheridos al acero, dependerá el posterior comportamiento del material frente a la acción del ácido.

Los tipos AISI 304 y AISI 316 pueden ser usados a temperatura ambiente, pero tienen limitado su uso a temperatura elevada, en estos casos pueden utilizarse aceros al Cr-Ni 20/29.

1.3.3.4. Ácido láctico.

Es ampliamente usado en la industria de colorantes como mordiente; en el campo de la alimentación para la fabricación de pan, queso, cerveza, refrescos y como reactivo en análisis químico. Se halla en la leche agria debido a la fermentación y en diversas plantas y frutas.

Pureza, concentración, temperatura y nivel de aireación y agitación, son factores ambientales que influyen en la corrosión de un tipo de acero inoxidable particular. La presencia de cloruros o sulfatos en soluciones de ácido láctico aumenta severamente la corrosión. El acero AISI 304 resiste bien las disoluciones diluidas a temperatura ambiente y hasta 353 K, pero en este último caso, siempre que la concentración no supere el 50%. Sin embargo a temperatura de ebullición, la concentración no debe ser superior al 2%. Por encima de 313 K, se ataca notablemente con ácido concentrado.

La adición de silicio o molibdeno mejora la resistencia a la corrosión en ácido láctico, consiguiendo los mejores resultados con 3-4% de molibdeno. El AISI 316 resiste bien a todas las temperaturas y concentraciones normales en la industria, salvo en ácido al 100% y por encima de 353 K. En estas condiciones se recomienda el uso del acero 20/25 Mo-Cu.

Los cambiadores de calor por los que fluya láctico, deberán ser diseñados para uso en agua caliente o vapor de baja presión. La descomposición del ácido láctico lleva consigo la formación de depósitos

carbonosos sobre los serpentines, pudiendo causar picadura y perforaciones debajo de ellos.

1.3.4. Ácidos inorgánicos

a) Ácido sulfúrico.

Es uno de los ácidos inorgánicos más utilizados en la industria química. La corrosividad depende de la temperatura, concentración, presencia de oxidantes, contaminantes y efectos galvánicos. La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos en este medio es compleja debido al comportamiento activo-pasivo de las aleaciones. La pasividad se consigue a temperatura ambiente y a muy bajas o muy altas concentraciones de ácido, pero habitualmente la capa no es estable a concentraciones intermedias.

A temperatura ambiente, el AISI 304 muestra pasividad con concentraciones de ácido sulfúrico del 93% a temperatura ambiente, y es frecuentemente utilizado para tuberías y depósitos. El Mo aumenta la región pasiva, haciendo al AISI 316 y 317 aceptable a concentraciones por encima del 90% y temperatura ambiente. La temperatura límite superior para los tipos AISI 304 y 316 en ácido sulfúrico al 93% es alrededor de 313 K. Para el 98,5% de ácido sulfúrico, el límite es de 343 K. Al aumentar la concentración por encima del 99%, la corrosión disminuye rápidamente permitiendo el uso de los aceros inoxidables por encima de 373 K. En ácido diluido sólo son recomendables las aleaciones con Mo, como el AISI 316 o 317.

El empleo de aceros inoxidables es más apropiado en contacto con soluciones aireadas. La presencia de impurezas oxidantes estabiliza la capa pasiva y aumenta notablemente la resistencia al ácido sulfúrico. Cationes que

son fácilmente reducibles, como Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} y Ce^{4+} , son agentes oxidantes que pueden inhibir el ataque de los aceros inoxidables en disoluciones de ácido sulfúrico. Otros oxidantes, como el ácido crómico y nítrico, son también efectivos para reducir la velocidad de corrosión.

La tabla IV refleja las impurezas más frecuentemente presentes en el ácido sulfúrico y su influencia sobre los aceros inoxidables.

DESFAVORABLES	NEUTRAS O CON ACCIÓN DÉBIL	FAVORABLES
Ión sulfuroso	Ión ferroso	Ión férrico
Ión hiposulfuroso	Plomo	Cobre
Gelatina	Cloruros	Arsénico
Compuestos nitrogenados	Sales amónicas	Ión nítrico
Compuestos sulfurados		Ión nitroso
Materiales vegetales		

Tabla IV. Influencia de las impurezas del ácido sulfúrico sobre la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables.

b) Ácido fosfórico.

Los aceros inoxidables tienen una limitada resistencia a la corrosión en ácido fosfórico y muestran bajas velocidades de corrosión a muy bajas o muy altas concentraciones de ácido. Pueden utilizarse en todo el rango de concentraciones hasta temperaturas de 338 K. A temperatura de ebullición, es posible su uso para concentraciones inferiores al 40%.

En aplicaciones comerciales, los ambientes húmedos de ácido fosfórico contienen impurezas, tales como cloruros, fluoruros y ácido sulfúrico. Estas tres impurezas aceleran la corrosión, particularmente por picadura en el caso de presencia de halógenos.

En las instalaciones para la producción de ácido fosfórico, el uso de acero inoxidable AISI 304 está limitado, normalmente, sólo a algunas piezas como colectores y pulverizadores de las suspensiones en los filtros. Este acero puede emplearse en presencia de ácido puro, frío, con concentraciones no superiores al 85 %, mientras que se desaconseja su uso en contacto con ácido contaminado y, sobre todo, con concentraciones de anhídrido fosfórico superiores al 5 %.

Los tipos AISI 316 y 316L resisten satisfactoriamente y se emplean cuando las temperaturas alcanzan 378 K y cuando no existen velocidades relativas demasiado elevadas entre los fluidos tratados y las paredes de los conductos, porque, de lo contrario, podrían darse fenómenos de corrosión por erosión. En ausencia de cloruros o a muy bajas concentraciones de ellos, el AISI 316 puede utilizarse para la construcción de válvulas, ejes de agitadores, bombas, filtros y en todas aquellas partes de la instalación sometidas a lavados periódicos o, incluso, ocasionales.

En la producción de ácido fosfórico por vía húmeda, el uso del acero inoxidable se da principalmente en el sistema de filtros que sirve para separar el ácido fosfórico de los lodos compuestos por el propio ácido y el yeso, en la fase final del proceso.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS.

El objetivo fundamental de este trabajo es el estudio del comportamiento de los aceros AISI 304L y 316L preparados por vía pulvimetalúrgica en diversos medios agresivos y su comparación con aceros inoxidables austeníticos de composición química semejante, obtenidos por fundición. Este estudio se compone de los siguientes objetivos que se enumeran a continuación:

- A) Estudio comparativo del comportamiento frente a la corrosión en medios clorurados de los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica y los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por fundición, según la norma ASTM G48-79.
 - 1) Influencia de la Temperatura.
 - 2) Influencia de la concentración de cloruros.
 - 3) Estudio del mecanismo de ataque.

- B) Estudio comparativo del comportamiento frente a la oxidación a elevada temperatura de los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica y los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por fundición. Las temperaturas de ensayo han sido 473, 673, 873 y 1073 K.

- 1) Determinación de las leyes cinéticas que rigen el proceso de corrosión.
 - 2) Estudio de la morfología del ataque.
- C) Estudio del comportamiento frente a la corrosión en distintos medios agresivos de los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica y los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por fundición, a través de métodos electroquímicos a temperatura ambiente (298 K). Los electrolitos empleados han sido: cloruro sódico, ácidos orgánicos (acético, fórmico, láctico y oxálico) y ácidos inorgánicos (fosfórico y sulfúrico)
- 1) Determinar la influencia de la concentración de ácido.
 - 2) Determinar las leyes cinéticas que rigen el proceso de corrosión.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL OBJETO DE ESTUDIO

3.1.1. Aceros inoxidables obtenidos por vía pulvimetalúrgica.

a) Material de partida

Como material de partida se utilizaron polvos de acero inoxidable austenítico AISI 304L y AISI 316L completamente prealeados, obtenidos por atomización en agua a presión elevada, suministrados por la empresa Höganäs Metallurgy, cuya composición química se muestra en la Tabla V.

MATERIAL	ELEMENTOS (% en peso)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
304L P/M	0,017	0,62	<0,005	18,2	11,5	-	0,024	0,007
316L P/M	0,023	0,82	0,18	16,3	13,8	2,15	0,018	0,007

Tabla V: Composición química de los polvos de los aceros utilizados.

En la Tabla VI, se reflejan las propiedades más relevantes de los polvos de partida.

Material	Densidad Aparente (g/cm ³)	Velocidad de derrame	Análisis de Tamizado (%)			
			Tamaño de partícula (μm)			
			< 44	44 - 100	100 - 150	> 150
304L P/M	3,0	50 g/28 s	32	55	12	1
316L P/M	2,7	50 g/29 s	39	48	12	1

Tabla VI: Propiedades de los polvos de partida.

b) Compactación y sinterización

En una matriz metálica, cuyas paredes se lubricaron con estearato de cinc, se introdujeron 15 g de los polvos de partida. Mediante prensado uniaxial a una presión de 700 MPa, y a una velocidad de carga de 185 kN/min, se obtuvieron muestras en forma de discos de 25 mm de diámetro y 4,9 mm de espesor. Las densidades en verde obtenidas se muestran en las tabla VII.

MUESTRA (*)	Diámetro (mm)	Altura (mm)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
304L P/M	25,10	5,05	15,92	6,40
316L P/M	25,10	4,71	14,98	6,43

(*) Resultados medios de cinco determinaciones.

Tabla VII: Densidades en verde para los aceros AISI 304L P/M y 316L P/M.

El proceso de sinterización se llevó a cabo en un horno a una temperatura de 1603 K, con una presión de vacío inferior a 0,13 Pa, durante 30 min. Las velocidades de calentamiento y de enfriamiento fueron de 5 K/min, con lo que se consigue la eliminación del lubricante. Las densidades aparentes obtenidas son de 6,9 g/cm³ para el 304L P/M y de 7,0 g/cm³ para el 316L P/M.

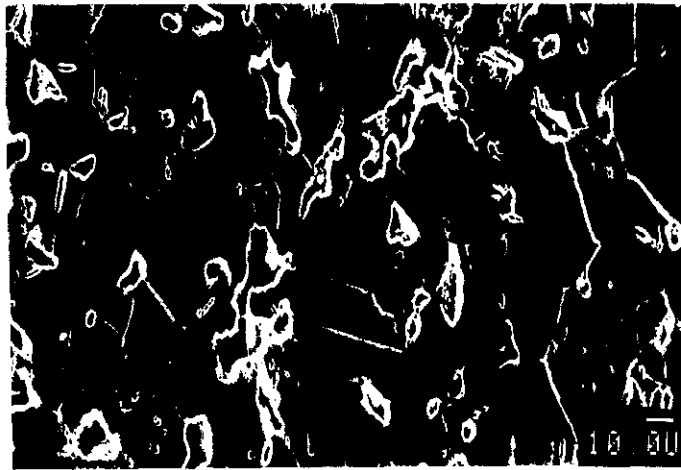
c) Microestructura.

La figura 11a muestra la microestructura del acero AISI 304L P/M después de sinterizado. Presenta cristales de austenita maclados, con porosidad irregular en la unión de partículas y esférica en el interior de los granos. La figura 11b muestra un detalle a mayores aumentos de la anterior micrografía, donde se puede observar la ausencia de precipitados en los límites de grano.

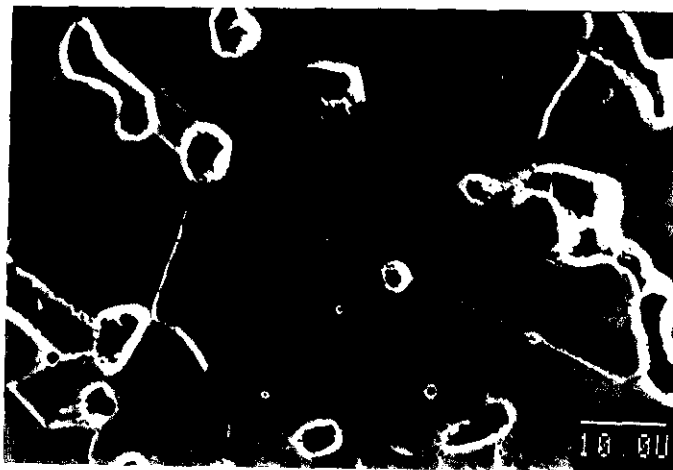
En la figura 11c se muestra la sección transversal del acero AISI 304L P/M y se puede observar la interconexión entre poros.

La figura 12a muestra la microestructura final sinterizada del acero AISI 316L P/M. Presenta cristales de austenita maclada, con porosidad esférica e irregular, tanto en límite de grano como en el interior.

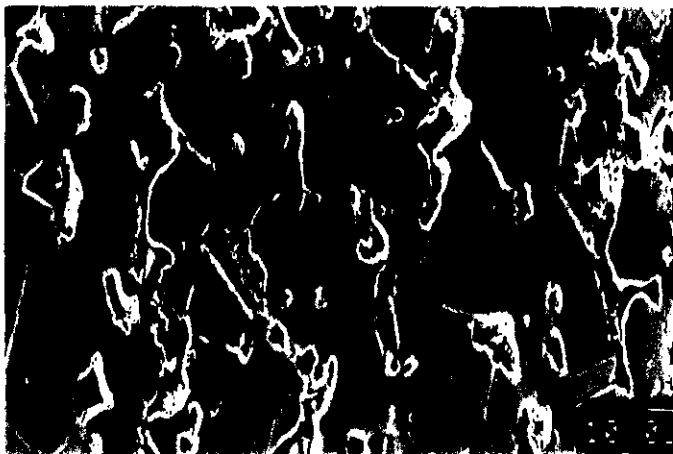
La figura 12b muestra una sección transversal del acero AISI 316L P/M donde se aprecia interconexión entre los poros.



a)

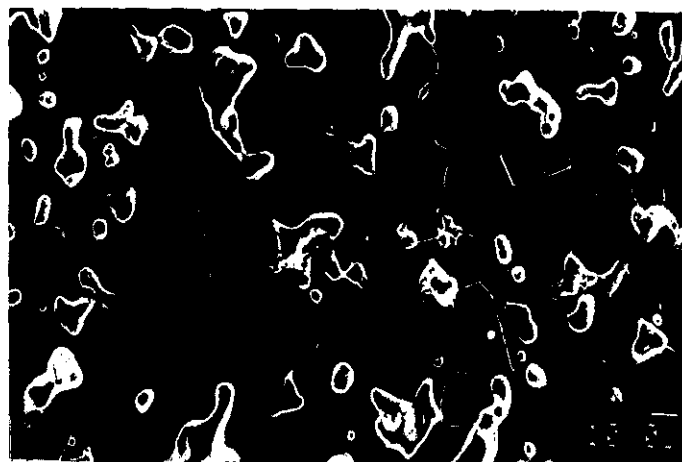


b)



c)

Fig. 11. a) Microestructura del acero AISI 304L P/M; b) Detalle de la anterior; c) Sección transversal.



a)



b)

Fig. 12. a) Microestructura del acero AISI 316L P/M; b) Sección transversal.

3.1.2. Aceros inoxidables austeníticos obtenidos por colada.

Aceros inoxidables AISI 304L y AISI 316L fueron preparados por fundición y con composiciones análogas a los aceros obtenidos por vía pulvimetalúrgica, con el objeto de utilizarlos como aleaciones de referencia para poder realizar el estudio de la influencia de la porosidad de los aceros pulvimetalúrgicos en distintos medios agresivos. Fueron fabricados por la empresa ACERINOX en un horno de inducción, obteniéndose lingotes, a partir de los cuales se mecanizaron muestras de dimensiones 15x15x4 mm aproximadamente. Las composiciones químicas de estos materiales quedan reflejados en la tabla VIII:

MATERIAL	ELEMENTOS (% en peso)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S
AISI 304L	0,018	0,83	0,76	18,38	10,96	0,01	0,006	0,004
AISI 316L	0,011	0,75	0,14	17,05	12,9	2,33	0,007	0,006

Tabla VIII: Composición química de los aceros inoxidables preparados por colada.

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Según el tipo de ensayo a realizar, las muestras se prepararon con distintos acabados superficiales.

3.2.1. Estudio metalográfico

Las muestras se desbastaron sucesivamente con papel de carburo de silicio de granulometría 120, 400, 600 y 1200. Posteriormente se procedió al pulido en medio acuoso, en primer lugar con alúmina α ($0,3 \mu\text{m}$) y a continuación con alúmina γ ($0,05 \mu\text{m}$).

Después se limpiaron sucesivamente con alcohol en baño de ultrasonidos y se atacaron con el reactivo glicerregia (3 HCl : 1 glicerina : 1 HNO₃), procediéndose a continuación a una última limpieza en baño de ultrasonidos.

3.2.2. Ensayos de oxidación a elevada temperatura.

Con una microcortadora Buehler, para no producir deformaciones durante el corte, se prepararon muestras rectangulares de dimensiones 8x5x3 mm aproximadamente. Una vez cortadas, se desbastaron en medio acuoso, sucesivamente con papel de carburo de silicio de granulometría 120, 400 y 600. A continuación, se limpiaron con alcohol en baño de ultrasonidos y se secaron en horno durante 20 minutos a 373 K, con el fin de eliminar la humedad presente en el interior de los poros. A las muestras preparadas por colada no se las efectuó el secado en el horno.

3.2.3. Ensayos en FeCl₃.

Las muestras se desbastaron con papel de carburo de silicio de granulometría 120 en húmedo. A continuación se desengrasaron, se pesaron en una balanza analítica y se midió su área. Las dimensiones de las muestras

pulvimetalúrgicas son de 25 mm de diámetro por 5 mm de espesor y las de las muestras preparadas por colada 15x15x4 mm aproximadamente.

3.2.4. Ensayos electroquímicos

Las muestras se sueldan mediante chispa con un hilo de cobre, que permite la conducción de la señal al potencióstato. Después se colocan en un portaelectrodo de cristal y son selladas con ARALDIT para evitar la introducción del electrolito en el electrodo. A continuación se desbastaron con papel de carburo de silicio de granulometría 120, 400 y 600 en medio acuoso. Posteriormente se lavan con agua y alcohol y se secan con aire caliente. Finalmente se procede a la medición del área expuesta de la probeta mediante un calibre. Las dimensiones de las muestras pulvimetalúrgicas son de 25 mm de diámetro por 5 mm de espesor y las de las muestras preparadas por colada 15x15x4 mm aproximadamente. En algunos casos se redujo el área inicial de las muestras pulvimetalúrgicas, debido a la elevada corrosión observada en ensayos previos.

3.2.5. Ensayos gravimétricos

Las muestras, de dimensiones de 25 mm de diámetro por 5 mm de espesor las pulvimetalúrgicas, y 15x15x4 mm aproximadamente las de las muestras preparadas por colada, se desbastan con papel de carburo de silicio de granulometría 120, 400 y 600 en medio acuoso. A continuación se limpian con alcohol en baño de ultrasonidos y se secan en horno a 353 K durante 1 hora. Después se pesan en una balanza analítica (precisión de 0,1 mg) y mediante un calibre (precisión de 0,05 mm) se midieron las dimensiones de la muestra para calcular la superficie expuesta al medio agresivo.

3.3. MÉTODO EXPERIMENTAL.

A continuación se hace una descripción de los métodos de ensayo efectuados en este trabajo.

3.3.1. Ensayos a elevada temperatura.

EL comportamiento frente a la oxidación a elevada temperatura se estudia mediante análisis termogravimétrico. Las muestras fueron expuestas durante 120 horas a una corriente de aire, en una termobalanza THETA, que registra datos de cambio de masa de forma continua. Las temperaturas ensayadas fueron 473, 673, 873 y 1073 K. Al finalizar los ensayos se efectuó un estudio de las leyes cinéticas que rigen el proceso de corrosión.

3.3.2. Ensayos en FeCl_3 .

Se estudia el comportamiento frente a la corrosión por picaduras de acuerdo con la norma ASTM G 48-76 (revisión 1980), método A, en solución de FeCl_3 al 6% (0,41M), a una temperatura de 323 ± 2 K, durante 72 horas [115].

La disolución de ensayo se prepara a partir de 100g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900ml de agua destilada, filtrándola a continuación por lana de vidrio. El volumen de ensayo no debe ser inferior a 20 ml/cm². Se añade la disolución a un vaso y se coloca en una placa calefactora con control de temperatura. La muestra se coloca en un porta de vidrio y se introduce en la disolución una vez alcanzada la temperatura deseada, que debe mantenerse constante a lo

largo del ensayo.

Para determinar la influencia de la temperatura y de la concentración de cloruros en el electrolito, se prepararon disoluciones 0,05, 0,10, 0,21 y 0,41M de FeCl_3 y se operó a las temperaturas de 295 y 323 K.

Al finalizar el ensayo las probetas se limpiaron en baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Las muestras preparadas por pulvimetalurgia se secaron en un horno durante 20 minutos a 348 K, para eliminar la humedad residual que permanece en el interior de los poros después del proceso de limpieza.

3.3.3. Ensayos electroquímicos.

Se ha llevado a cabo por los métodos de resistencia de polarización y de intersección.

Se ha utilizado un equipo marca AMEL formado por un potencióstato modelo 553, un generador de funciones modelo 568, una interfase modelo 560/A/log y un registrador modelo 863.

Los ensayos tuvieron una duración de 15 días, efectuando medidas cada 24 horas, registrando los valores del potencial de reposo (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p) y curva de polarización. Cada ensayo se hizo por duplicado para asegurar la veracidad de los resultados, y los resultados reflejados en este trabajo son valores medios de las dos muestras.

En la figura 13 se muestra la celda electroquímica que consta de un montaje de tres electrodos. El electrodo de trabajo lo constituye las distintas aleaciones objeto de estudio, al cual se le aplica la polarización mediante un

potenciostato, que impone el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia.

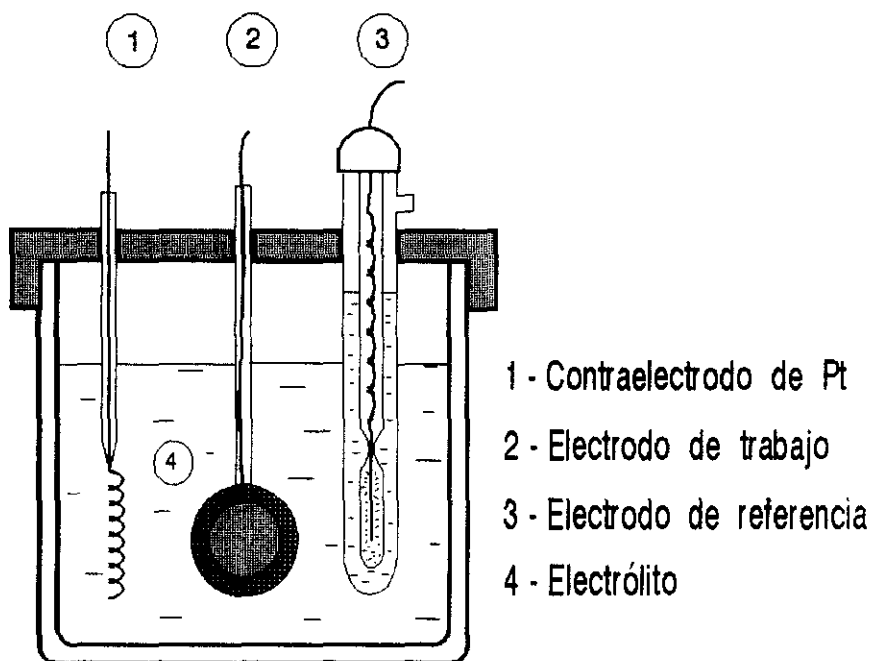
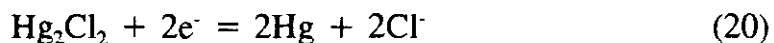


Figura 13. Celda electroquímica.

Como electrodo de referencia se ha empleado el de calomelanos saturado. La semireacción para el electrodo de calomelanos es:



Y el potencial obtenido a través de la ecuación de Nernst es:

$$e_{\text{cal}} = 0,268 - 0,059 \log (\text{Cl}^-) \quad (21)$$

El potencial de electrodo, $e = 0,241 \text{ V}$, para el calomelanos saturado es algo inferior que el potencial estándar para la semireacción ($e_{\text{cal}}^0 = 0,268 \text{ V}$) porque a saturación la actividad del ión cloruro (Cl^-) es mayor que la

unidad. Este electrodo es el más conveniente para ensayos de corrosión porque la actividad del ión cloruro puede ser controlada a un nivel constante manteniendo la saturación en KCl.

Como contraelectrodo se utilizó platino, el cual se soldó a un hilo de cobre y se introdujo en una varilla de vidrio que fue posteriormente sellada.

3.3.3.1. Medios de ensayo.

Son las disoluciones en las cuales están sumergidos los electrodos. Los estudios se realizaron a la temperatura de 298 K y a concentraciones de ácido de 1, 25 y 50 % en peso. En cada ensayo el volumen de ácido fue de 500 ml.

Los diferentes medios de ensayo se han elegido debido a su amplia difusión en la industria.

-La disolución de NaCl al 3,5%, se usa para simular ensayos con agua de mar en el laboratorio.

- El ácido sulfúrico es uno de los ácidos inorgánicos más ampliamente utilizados en la industria.

- El ácido fosfórico ha incrementado notablemente su fabricación para atender a la creciente demanda de este ácido para la producción de fertilizantes, en la industria química, alimentaria y farmacéutica.

- El ácido acético es uno de los ácidos orgánicos más usado en la industria (química, textil). En la industria alimentaria se utiliza en la fabricación del vinagre que contiene de un 4 a un 5% de ácido acético.

- El ácido fórmico se utiliza en la industria textil y como aditivo en la industria vinícola.
- El ácido láctico se usa en la industria alimentaria para la fabricación de pan, queso, cerveza, refrescos y se halla en la leche agria debido a la fermentación.
- El ácido oxálico se utiliza en la industria química, textil y cervecera.

3.3.3.2. Método de la resistencia de polarización.

Stern y Geary [181] se basaron en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno de E_{corr} , y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. Este método está descrito en la norma ASTM G 59 [182].

A través de la medida del cociente $\Delta i/\Delta E$, se calcula i_{corr} . Para un sistema dado, las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes y la fórmula de Stern y Geary adopta la forma:

$$i_{\text{corr}} = B/R_p \quad (22)$$

Siendo B una constante que Stern comprobó que variaba entre 0,013 y 0,052 V para casi todos los procesos de corrosión conocidos.

Consiste en aplicar una polarización ΔE de ± 10 mV y medir el Δi correspondiente asociado a la polarización. La determinación de i_{corr} , se puede realizar a partir de la expresión:

$$i_{\text{corr}} = B (\Delta i/\Delta E) = B / R_p \quad (23)$$

Donde:

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión (mA/cm²)

B = constante de Stern y Geary (mV)

R_p = Resistencia de polarización ($\Omega \times \text{cm}^2$)

Δi = Variación de la intensidad

ΔE = Variación del potencial

El valor de B varía para cada sistema, pudiéndose obtener por varios procedimientos:

1) A partir de las curvas de polarización, se determina experimentalmente, pero la relación semilogarítmica teórica entre intensidad y potencial viene, a menudo, deformada por fenómenos de transferencia de masa, cambios del electrodo con la polarización, o por la caída óhmica entre los electrodos en medios de ensayo de elevada resistividad.

2) Por medio de ensayos gravimétricos simultáneos, que conducen a una i_{corr} calculada a partir de la ley de Faraday y a un valor de B calculado a partir de la expresión (23).

3) Cálculo teórico de β_a y β_c .

4) A partir de la expresión que relaciona el potencial de corrosión con el pH:

$$dE_{\text{corr}} = 2,3 B \text{ dpH} \quad (24)$$

Para la obtención de R_p , se aplica un potencial de ± 10 mV desde E_{corr} , y se calcula la pendiente en las proximidades de E_{corr} . Debido a que en estos materiales la velocidad de corrosión, en general, es elevada, la resistencia de

polarización es independiente de la velocidad de barrido, y las medidas se han realizado a una velocidad de 2 mV/s.

Al ser tan pequeñas las variaciones de potencial aplicadas para conocer la i_{corr} por este método, prácticamente no se producen modificaciones en el electrodo.

3.3.3.3. Método de intersección.

A partir de la teoría cinética electroquímica, se puede demostrar que las densidades de corriente de los procesos parciales anódico y catódico asociados a la corrosión electroquímica se ajustan a:

$$i_a = \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (25)$$

$$i_c = -i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (26)$$

Donde:

T = Temperatura absoluta

R = constante de los gases perfectos

F = Faraday (96500 culombios)

n = cambio de valencia en los procesos redox

α y β = coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa que rodea el electrodo

η = polarización aplicada

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión que queremos calcular

Al sumar las dos ecuaciones anteriores (25) y (26) se tiene la corriente total, que se puede obtener a partir de la imposición de una corriente al electrodo. Para intervalos de sobretensiones altas, se puede conseguir, para la reacción anódica, una relación del tipo:

$$\eta = a + b_a \times \log i_a \quad (27)$$

Donde:

b_a = pendiente de Tafel anódica

a = constante

Análogamente se calcula para la reacción catódica.

Para polarizaciones suficientemente grandes, se llega a la i_{corr} buscada, sin más que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas hasta la línea $E = E_{corr}$.

El equilibrio eléctrico en el potencial de corrosión, hace que las corrientes anódicas y catódicas se igualen en valor absoluto, impidiendo la determinación de i_{corr} . Pero al romper el equilibrio, mediante una polarización, se observa una corriente debida a la suma de los procesos parciales.

Si se representa el potencial en función de la intensidad, en un diagrama semilogarítmico, se pueden calcular las pendientes de Tafel en las zonas de polarización de activación. La extrapolación de cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones elevadas permite obtener la i_{corr} que se desea calcular (Figura 14).

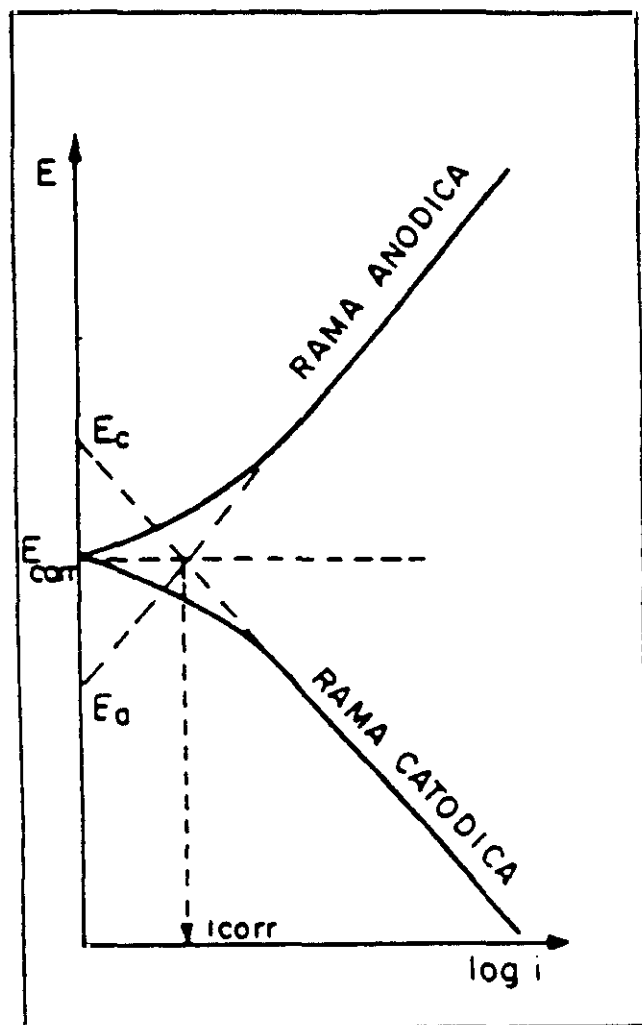


Figura 14. Diagrama de Evans en coordenadas semilogarítmicas, donde se aprecian las zonas anódicas y catódicas de Tafel, la densidad de corriente y el potencial de corrosión.

En los ensayos electroquímicos realizados, se aplicó un potencial de ± 100 mV respecto al E_{corr} , con una velocidad de barrido de 4 mV/s.

3.3.3.4. Determinación de la velocidad de corrosión.

A partir de los datos electroquímicos de densidad de corriente, se puede calcular la velocidad de corrosión (v_{corr}), según norma ASTM G-102 [183], mediante la expresión:

$$v_{\text{corr}} = 0,037 i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

Siendo:

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión (mA/cm^2)

t = tiempo de ensayo (h)

Peq = Peso equivalente

Para los ensayos descritos en la presente memoria, al tratarse de una aleación, el cálculo del peso equivalente se efectúa mediante la expresión:

$$\text{Peq} = \sum \left[\frac{f_i n_i}{a_i} \right] \quad (29)$$

Siendo para cada elemento de la aleación :

f_i = fracción de masa

n_i = electrones intercambiados

a_i = peso atómico del elemento

Para calcular Peq , una vez finalizados los ensayos, se analizaron los electrolitos mediante Espectroscopía de Absorción Atómica, teniendo en cuenta para cada aleación sólo los elementos mayoritarios (concentración $> 1\%$).

3.3.4. Ensayos gravimétricos.

Paralelamente se han llevado a cabo ensayos para determinar la pérdida de peso en medios análogos a los ensayos electroquímicos, mediante ensayos de inmersión, siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G-1 [184]. El tiempo de ensayo también fue de 350 horas (15 días).

Al igual que en los ensayos electroquímicos, se utilizó el mismo volumen de ácido (500 ml por muestra), de tal forma que se asegure que no existan cambios apreciables en la disolución durante el ensayo, debido a la acumulación de productos de corrosión. Cada material fue ensayado por separado, para no producir interferencias entre ellos.

Finalizados los ensayos, las muestras se limpiaron en baño de ultrasonidos, en primer lugar con agua caliente y a continuación con alcohol, para eliminar los posibles productos de corrosión. A las muestras preparadas por vía pulvimetalúrgica se les realizó un secado adicional en un horno durante 1 hora a 353 K. Posteriormente se pesaron en una balanza analítica para evaluar la pérdida de peso. Las operaciones de limpieza y secado continuaron en las muestras pulvimetalúrgicas hasta que el peso era constante, debido a la dificultad para eliminar los productos de corrosión situados en el interior de los poros.

3.4. ESTUDIO METALOGRÁFICO.

Se ha realizado el estudio microestructural de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido, con un microscopio Jeol-JSM-35C y microanalizador EDX/EDS Kevex 7077 con espectrómetro de análisis desde el sodio hasta el uranio.

Al finalizar los ensayos, todas las muestras fueron observadas al microscopio, para evaluar la morfología y el grado de ataque producido en cada ensayo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS.

El estudio se ha llevado a cabo en dos medios diferentes: no oxidantes (solución de NaCl al 3 %) y oxidantes (Fe_3Cl).

4.1.1. Corrosión en medios clorurados no oxidantes (NaCl).

Los aceros obtenidos por pulvimetalurgia y por colada fueron expuestos en NaCl al 3 % durante 350 horas (agua de mar artificial cuya composición está normalizada).

a) Estudio electroquímico.

Para evaluar la velocidad de corrosión los métodos electroquímicos utilizados fueron el de resistencia de polarización (R_p) y el de intersección.

En la figura 15 se muestra la variación del potencial de corrosión en función del tiempo para los aceros obtenidos por vía pulvimetalúrgica. Se observa como el potencial de corrosión toma valores más negativos con el tiempo, como consecuencia de la disolución progresiva de la capa pasiva. Por el contrario en los aceros obtenidos por colada (figura 16) el potencial aumenta al principio del ensayo, para luego estabilizarse, lo que indica la formación de una capa pasiva estable en la superficie. Este fenómeno puede ser debido al siguiente mecanismo:

En el interior de los poros la P_{O_2} es baja y la capa pasiva se vuelve inestable. También se produce concentración local de Cl^- , lo que aumenta la corriente residual de pasivación y disminuye el intervalo de potenciales en los

que la capa pasiva es estable. El ataque se inicia por tanto en el interior de los poros, disolviéndose el material por debajo de la capa pasiva estable situada sobre la superficie libre de la aleación.

El potencial de corrosión registrado es intermedio entre, el alto de la superficie de una capa pasiva estable, y el de la superficie en contacto con el medio agresivo del interior de los poros, en situación de actividad y por tanto con potencial inferior. Con el tiempo la superficie a potencial bajo va aumentando y el potencial registrado (promedio) también baja. En el caso del material de colada la capa pasiva, siempre en situación de aireación, es estable.

En la figura 17 se muestra la variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los aceros pulvimetalúrgicos. La velocidad de corrosión aumenta con el tiempo de exposición, siendo 10 veces mayor que para los aceros obtenidos por colada (figura 18).

En las figuras 19, 20 se muestra la variación de la pérdida de masa en función del tiempo para los aceros pulvimetalúrgicos y de colada, en ellas se puede observar como esta magnitud es menor en los materiales obtenidos por colada.

b) Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

A continuación se exponen las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación :

$$v_{\text{corr}} = 0,037 i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M	$y = -0,07 + 2,6 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9905$
----------------------	------------------------------------	--------------

AISI 316L P/M	$y = -0,04 + 1,0 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9612$
----------------------	------------------------------------	--------------

AISI 304L de colada	$y = -0,005 + 3,1 \times 10^{-4} t$	$r = 0,9938$
----------------------------	-------------------------------------	--------------

AISI 316L de colada	$y = 0,002 + 2,9 \times 10^{-4} t$	$r = 0,9936$
----------------------------	------------------------------------	--------------

Las leyes cinéticas calculadas son lineales para los cuatro materiales ensayados. Las constantes cinéticas son superiores para los productos pulvimetalúrgicos que para los de colada (un orden de magnitud).

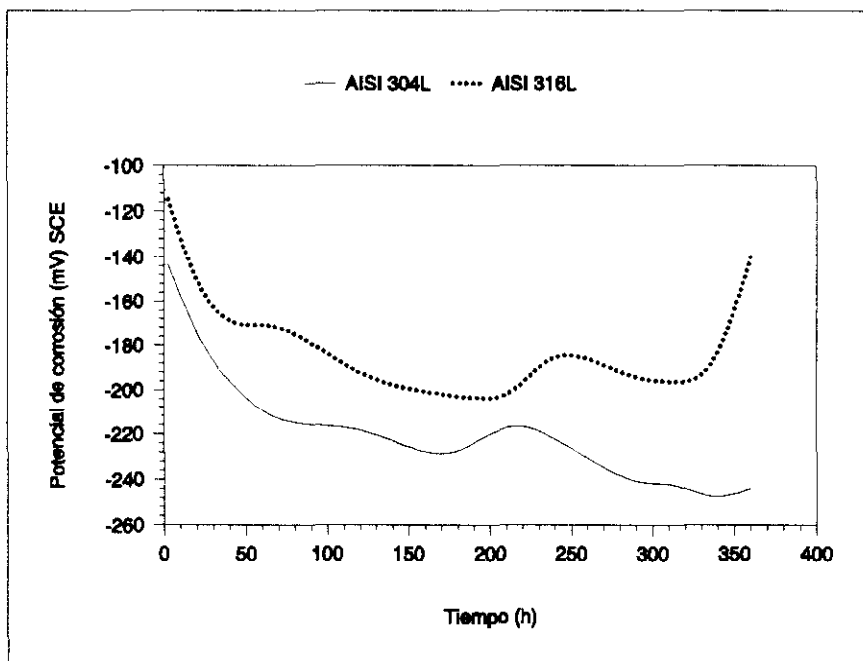


Fig. 15. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para los aceros pulvimetalúrgicos en NaCl al 3%.

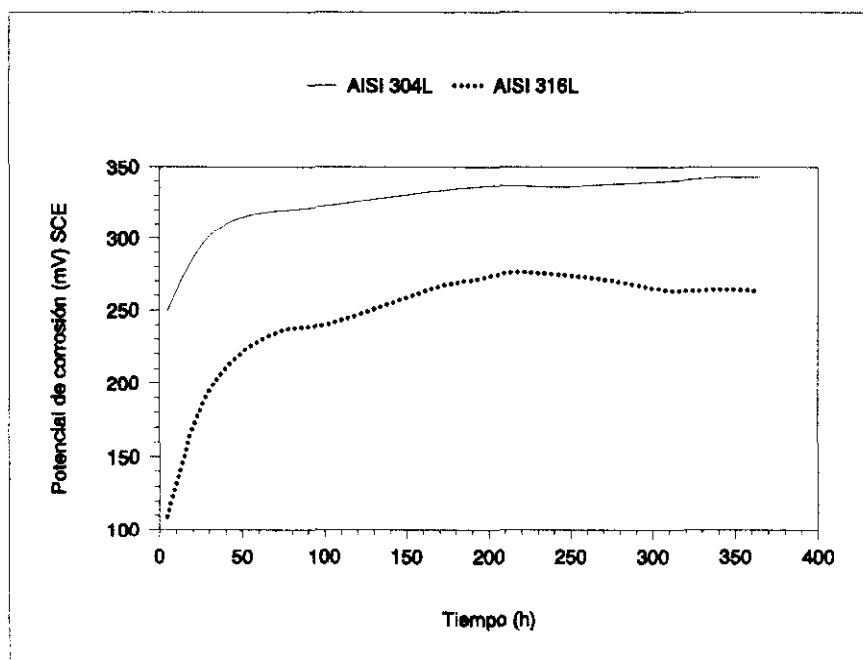


Fig. 16. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para los aceros de colada en NaCl al 3%.

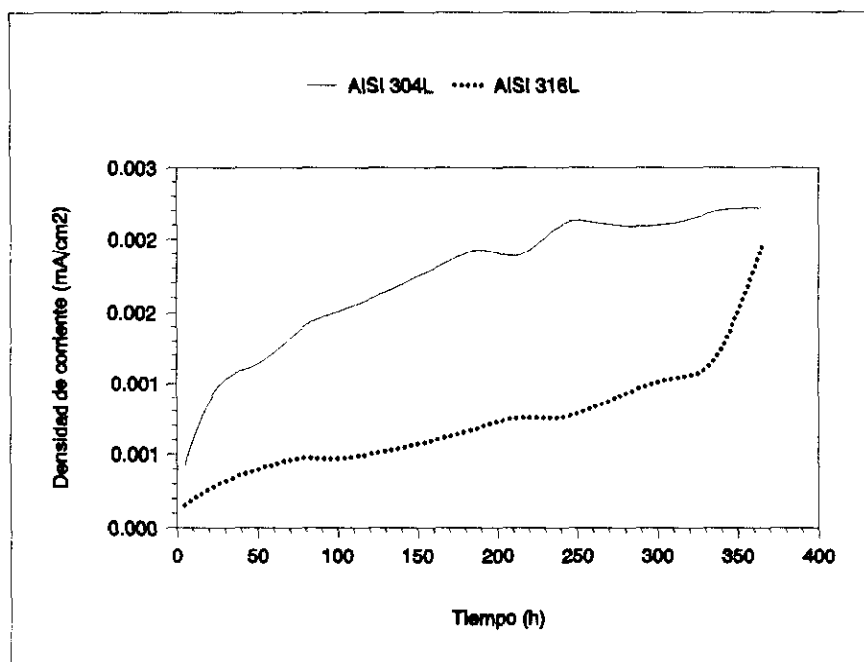


Fig. 17. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los aceros pulvimetalúrgicos en NaCl al 3%.

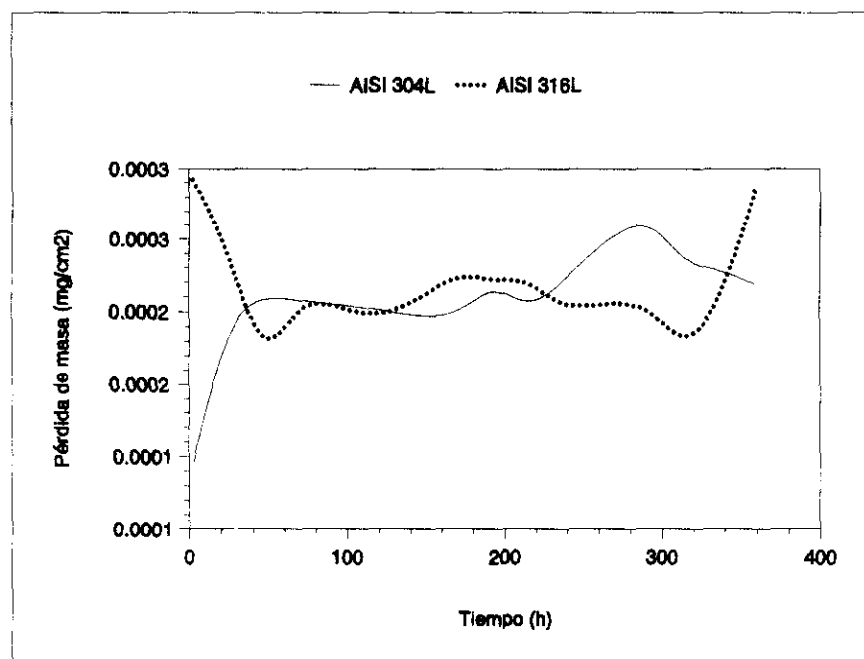


Fig. 18. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los aceros de colada en NaCl al 3%.

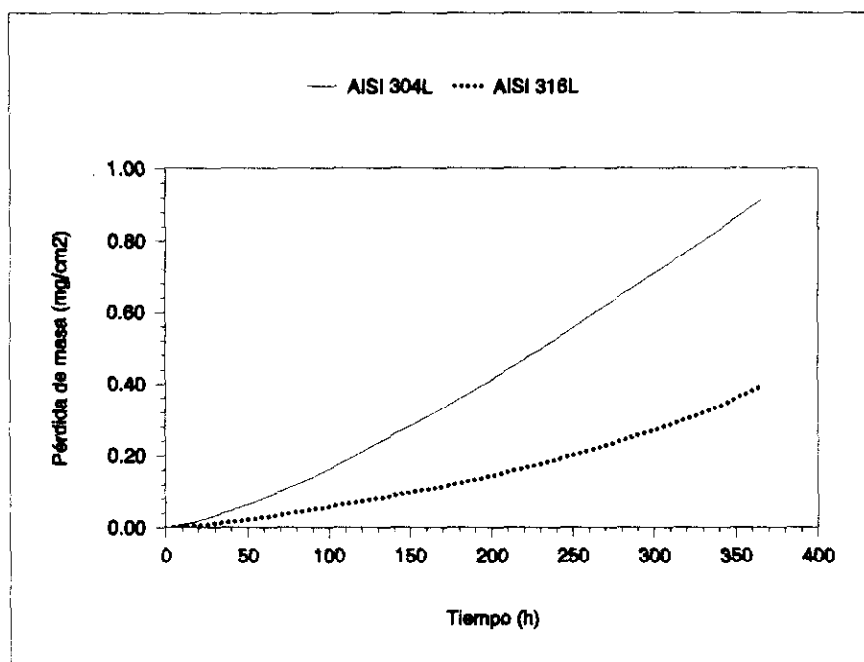


Fig. 19. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para los aceros pulvimetalúrgicos en NaCl al 3%.

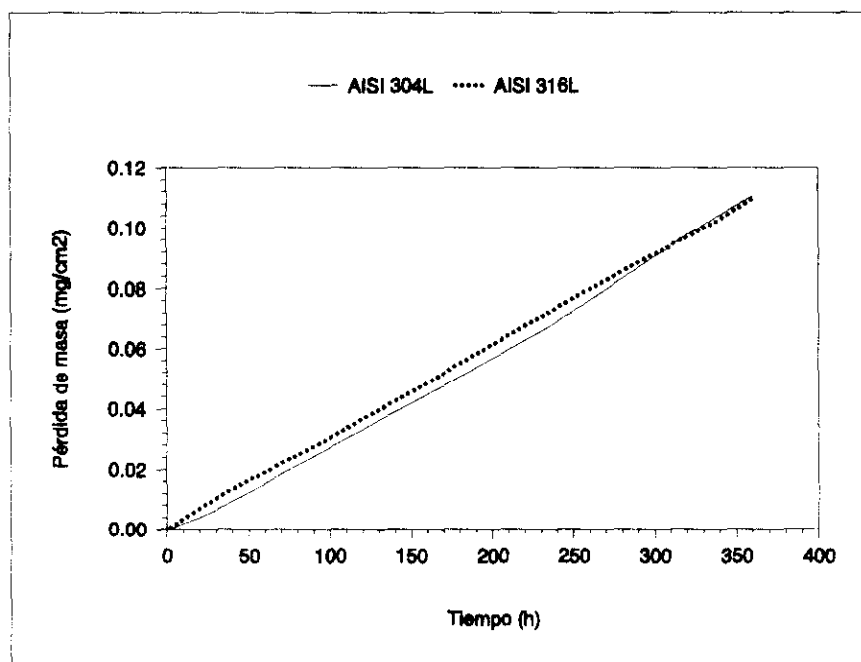


Fig. 20. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para los aceros de colada en NaCl al 3%.

En la tabla IX se recogen los datos de pérdida de masa calculados mediante los métodos electroquímicos, de ellos se deduce que todos los materiales ensayados tienen un comportamiento aceptable en NaCl al 3%. Como en todos los casos estudiados los productos preparados por colada tienen una mayor resistencia frente a la corrosión que los aceros preparados por pulvimetalurgia. También se observa mejor comportamiento frente a este medio para el AISI 316L P/M que para el 304L P/M.

MATERIAL	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	0,91	0,026
AISI 316L P/M	0,39	0,011
AISI 304L de colada	0,11	0,003
AISI 316L de colada	0,11	0,003

Tabla IX. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos en NaCl al 3% para los aceros objeto de estudio.

c) Comparación entre métodos electroquímicos y gravimétricos.

Como ya se ha comentado anteriormente, en los electrolitos en los que la velocidad de corrosión generalizada es muy baja, en NaCl tampoco ha sido posible evaluar la pérdida de masa mediante ensayos gravimétricos en los aceros obtenidos por colada, debido a que se sitúa por debajo de los valores de sensibilidad de la balanza. En los materiales de colada, no se da corrosión generalizada, si por el contrario probablemente ataque local por picadura, con pérdidas de material muy pequeñas.

En la tabla X se muestran los datos calculados para los aceros pulvimetalúrgicos. Las diferencias observadas se encuentran dentro del margen de error aceptable entre los dos métodos.

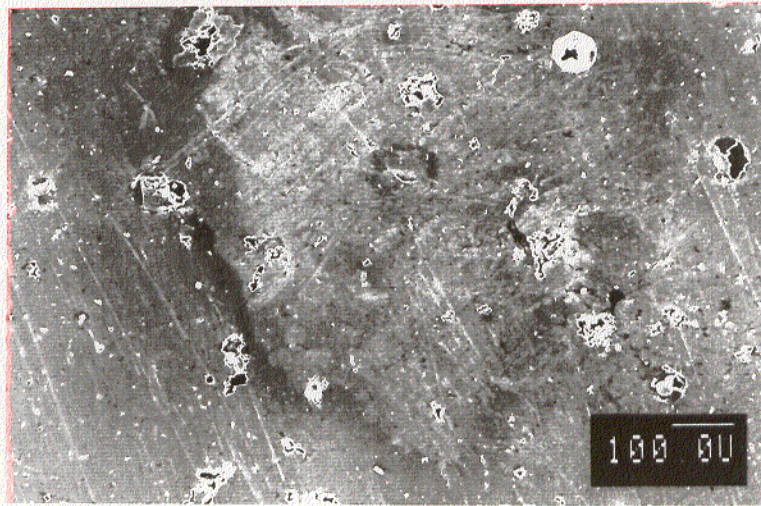
MATERIAL	Electroquímicas	Gravimétricas
AISI 304L P/M	0,026	0,26
AISI 316L P/M	0,11	0,12

Tabla X. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos en NaCl al 3 % para los aceros pulvimetalúrgicos.

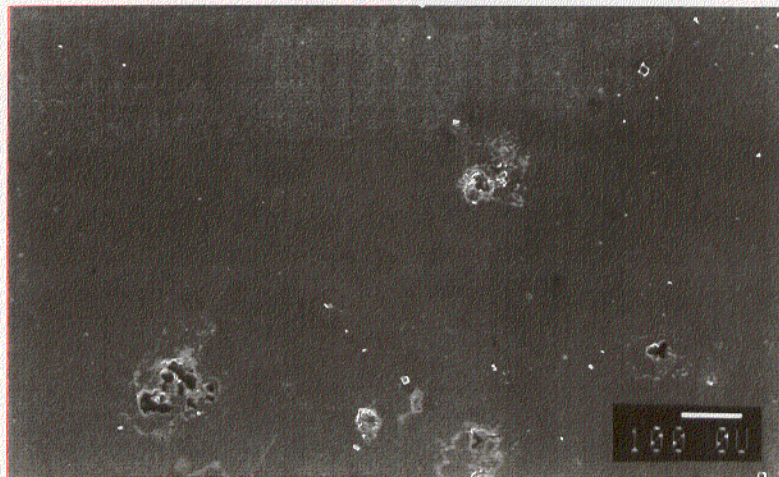
d) Estudio metalográfico.

La figura 21 muestra las microestructuras de los aceros pulvimetalúrgicos sometidos a la acción del cloruro sódico al 3 % durante 350 horas, en las cuales sólo se observa corrosión localizada en los poros.

La figura 22 refleja las microestructuras de los aceros obtenidos por colada sometidos a la acción del cloruro sódico al 3 % a 298 K durante 350 horas, en ellas se observa el buen comportamiento de estos materiales en el medio de ensayo.



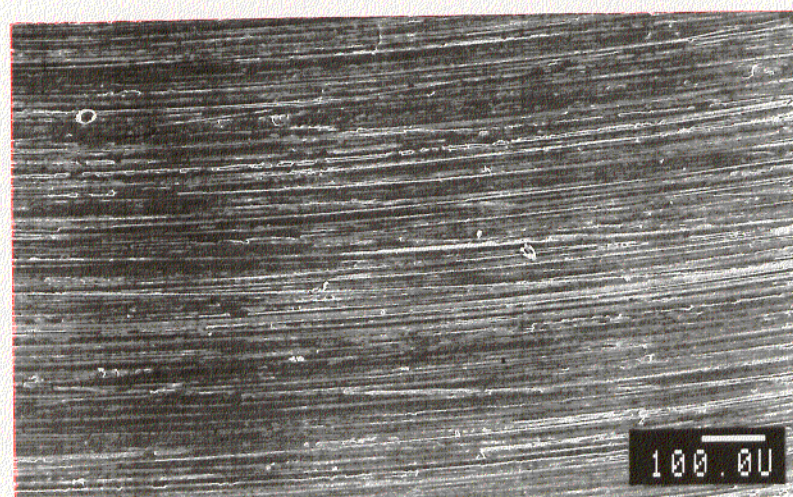
a)



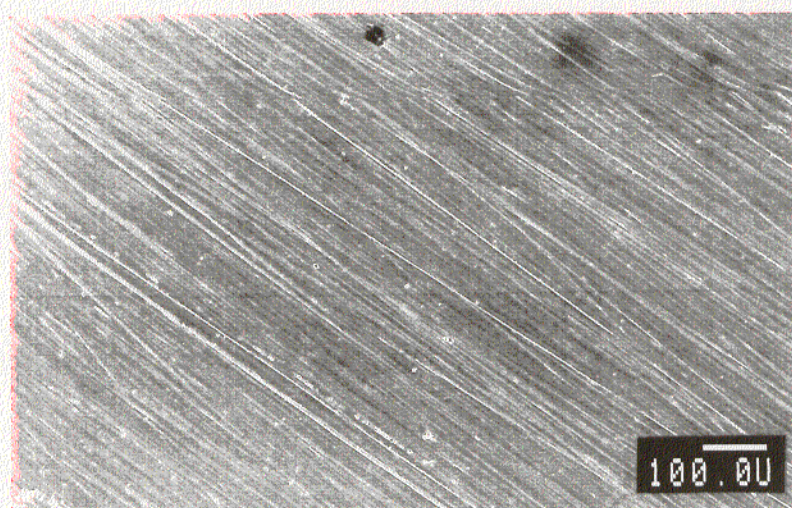
b)

Fig. 21. Microestructuras de los aceros pulvimetalúrgicos sometidos a la acción del NaCl al 3% durante 350 horas a 298 K.

a) AISI 304L P/M; b) AISI 316L P/M.



a)



b)

Fig. 22. Microestructuras de los aceros de colada sometidos a la acción del NaCl al 3 % durante 350 horas a 298 K. a) AISI 304L; b) AISI 316L.

4.1.2. Corrosión en medios clorurados oxidantes (FeCl₃).

Se analiza el comportamiento de los aceros obtenidos por vía pulvimetalúrgica y por colada al ser sometidos a la acción del FeCl₃ según la norma ASTM G48-76, método A [115], teniendo en cuenta tanto la concentración del electrolito como la temperatura.

Las tablas XI, XII, XIII y XIV, muestran los resultados obtenidos en este ensayo, expresados como pérdida de peso en g/cm² y velocidad de corrosión en cm/mes, esta última calculada a partir de la expresión [172]:

$$V_{corr} = \frac{287 \times 2,54 \times W}{A \times d \times t} \quad (cm/mes) \quad (30)$$

Donde:

W = pérdida de masa (g)

A = superficie expuesta de la probeta (cm²)

t = tiempo de exposición (h)

d = densidad del material (g/cm³)

En las figuras 23 y 24 se muestra la variación de la velocidad de corrosión en función de la concentración de cloruros y de la temperatura. Se observa que la magnitud de las velocidades de corrosión es aproximadamente el doble en los productos pulvimetalúrgicos con respecto a los obtenidos por colada.

[FeCl ₃] (mol/l)	Temperatura (K)	Superficie expuesta (cm ²)	Masa Inicial (g)	Velocidad de corrosión (cm/mes)	Pérdida de masa (g/cm ²)
0,05	295	13,3079	16,0004	0,0400	0,0272
0,10	295	13,3079	15,9088	0,0934	0,0631
0,21	295	13,2303	15,1755	0,2230	0,1520
0,41	295	13,2651	15,7224	0,4548	0,3099
0,05	323	13,3467	16,0533	0,1061	0,0723
0,10	323	13,2691	15,6848	0,2198	0,1498
0,21	323	13,4243	16,2542	0,3216	0,2192
0,41	323	13,3467	15,6079	0,6048	0,4120

Tabla XI. Resultados del ensayo en FeCl₃ para el AISI 304L P/M.

[FeCl ₃] (mol/l)	Temperatura (K)	Superficie expuesta (cm ²)	Masa Inicial (g)	Velocidad de corrosión (cm/mes)	Pérdida de masa (g/cm ²)
0,05	295	13,2691	15,4790	0,0495	0,0342
0,10	295	13,2304	15,3835	0,1093	0,0756
0,21	295	13,2304	15,1976	0,1982	0,1371
0,41	295	13,2304	15,3924	0,3491	0,2414
0,05	323	13,2691	15,2342	0,0534	0,0369
0,10	323	13,2304	15,3972	0,1097	0,0758
0,21	323	13,1527	15,0113	0,2447	0,1692
0,41	323	13,2691	15,7989	0,5252	0,3631

Tabla XII. Resultados del ensayo en FeCl₃ para el AISI 316L P/M.

[FeCl ₃] (mol/l)	Temperatura (K)	Superficie expuesta (cm ²)	Masa Inicial (g)	Velocidad de corrosión (cm/mes)	Pérdida de masa (g/cm ²)
0,05	295	6,3919	6,1844	0,0002	0,0002
0,10	295	6,6192	6,2883	0,0010	0,0009
0,21	295	6,5047	5,9559	0,0069	0,0044
0,41	295	6,4891	6,1955	0,0746	0,0370
0,05	323	6,5118	6,0378	0,0024	0,0017
0,10	323	6,2855	5,9448	0,0097	0,0062
0,21	323	6,2988	6,1219	0,0566	0,0442
0,41	323	6,1700	5,9841	0,3369	0,2629

Tabla XIII. Resultados del ensayo en FeCl₃ para el AISI 304L preparado por colada.

[FeCl ₃] (mol/l)	Temperatura (K)	Superficie expuesta (cm ²)	Masa Inicial (g)	Velocidad de corrosión (cm/mes)	Pérdida de masa (g/cm ²)
0,05	295	6,6227	6,3573	0,0006	0,00004
0,10	295	6,5637	6,2883	0,0002	0,0001
0,21	295	6,7833	6,4127	0,0019	0,0015
0,41	295	6,6676	6,4669	0,0193	0,0152
0,05	323	6,3134	5,9526	0,0003	0,0002
0,10	323	6,1395	5,9800	0,0027	0,0021
0,21	323	6,7302	6,4273	0,0258	0,0204
0,41	323	6,7606	6,4763	0,1537	0,1214

Tabla XIV. Resultados del ensayo en FeCl₃ para el AISI 316L preparado por colada.

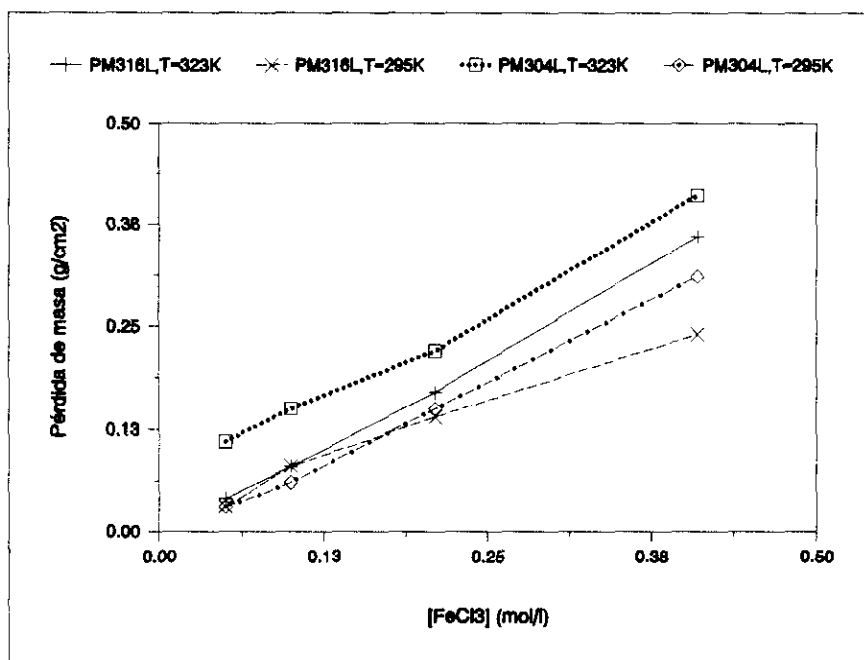


Fig. 23. Influencia de la concentración de electrolito y de la temperatura para los aceros pulvimetalúrgicos.

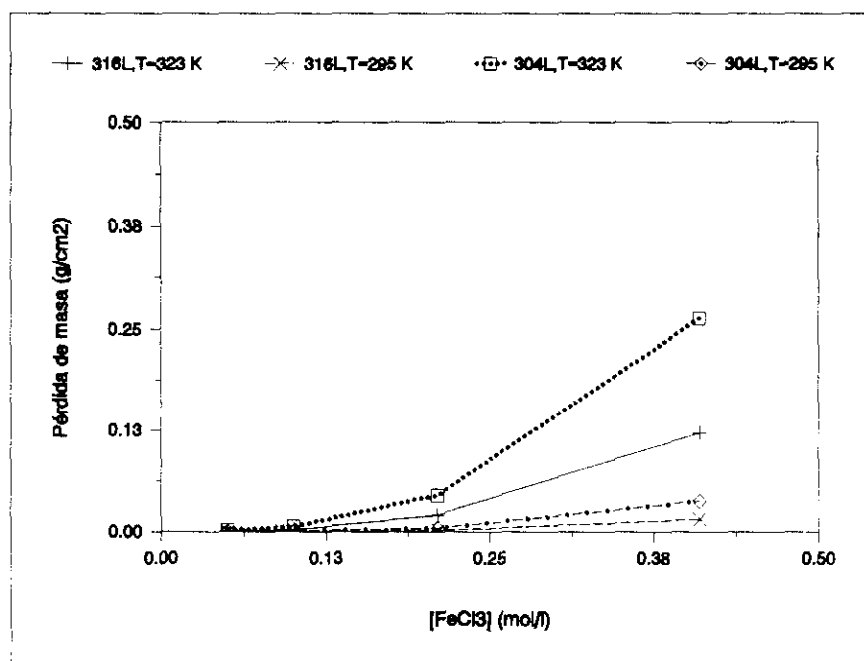


Fig. 24. Influencia de la concentración de electrolito y de la temperatura para los aceros preparados por colada.

La figura 25 muestra las curvas potenciocinéticas para el acero inoxidable AISI 304L de colada y el correspondiente preparado pulvimetalúrgicamente. El trazado de ambas curvas confirma la menor resistencia a la corrosión del producto pulvimetalúrgico. Conviene destacar también, a la vista del ensayo electroquímico, que para ninguno de los dos materiales es estable la capa pasiva, produciéndose la rotura local de la misma por efecto del anión cloruro, que se refuerza por la despolarización catódica ejercida por el catión oxidante Fe^{3+} desde el inicio del experimento, es decir, desde el momento en que cualquiera de los dos materiales entra en contacto con el medio ensayado.

Por otra parte se observa, en todos los casos, que la velocidad de corrosión del acero AISI 304L P/M aumenta con la concentración de FeCl_3 en el electrolito, pasando de, aproximadamente 0,1 cm/mes a 0,5 cm/mes en el material pulvimetalúrgico, y de 0,01 a 0,2 cm/mes en el producto obtenido por colada, para la temperatura de 323 K. Ensayos electroquímicos confirman esta tendencia, como se aprecia en la figura 26, en la que se representan las curvas de polarización cíclicas para las concentraciones 0,05 y 0,41 M. En el caso de que la temperatura sea inferior, 295 K, la velocidad de corrosión también aumenta con la concentración del electrolito, pasando de 0,04 cm/mes a 0,45 cm/mes en el producto pulvimetalúrgico, y de 0,0002 cm/mes a 0,07 cm/mes en el material de colada. Esta circunstancia, está relacionada fundamentalmente con la despolarización que sufre la reacción catódica, al aumentar la concentración de uno de los oxidantes (Fe^{3+}).

También se observa, que la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura, como consecuencia del efecto general de esta variable en la cinética de las reacciones de disolución anódica y de reducción catódica.

La influencia de la temperatura del electrolito es más significativa para

el acero AISI 316L P/M sólo en el caso que esté expuesto a la mayor concentración ensayada de FeCl_3 , mientras que para el acero AISI 304L P/M, la temperatura influye significativamente para todas las concentraciones del electrolito ensayadas.

El acero AISI 316L P/M debido fundamentalmente a la presencia de molibdeno, presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión que el AISI 304L P/M en este medio para las distintas concentraciones ensayadas, debido a la formación de una capa pasiva de óxidos de Mo^{6+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} [138]. Como consecuencia de la presencia de Mo, se produce también un aumento del potencial de picadura.

La figura 27 muestra los resultados del trazado de las curvas potenciocinéticas para el acero AISI 316L de colada (a) y para el AISI 316L P/M a las concentraciones 0,05 (b) y 0,41 M (c) de FeCl_3 . A la vista de estos resultados, se confirma de nuevo electroquímicamente la mayor velocidad de corrosión del producto pulvimetalúrgico respecto al material de colada, y el efecto de aumento en la cinética de corrosión del material pulvimetalúrgico al aumentar la concentración de FeCl_3 .

La ausencia de zona de pasivación en las tres curvas representadas demuestra de nuevo, que el inicio de la picadura se produce inmediatamente después de que los materiales entren en contacto con el electrolito.

En resumen, y desde el punto de vista de la influencia de la concentración del cloruro oxidante, se puede establecer que para ambos materiales (AISI 304L P/M y 316L P/M), el aumento de la concentración de cloruro férrico desde 0,05 M a 0,41 M, provoca un aumento de un orden de magnitud en la cinética de corrosión.

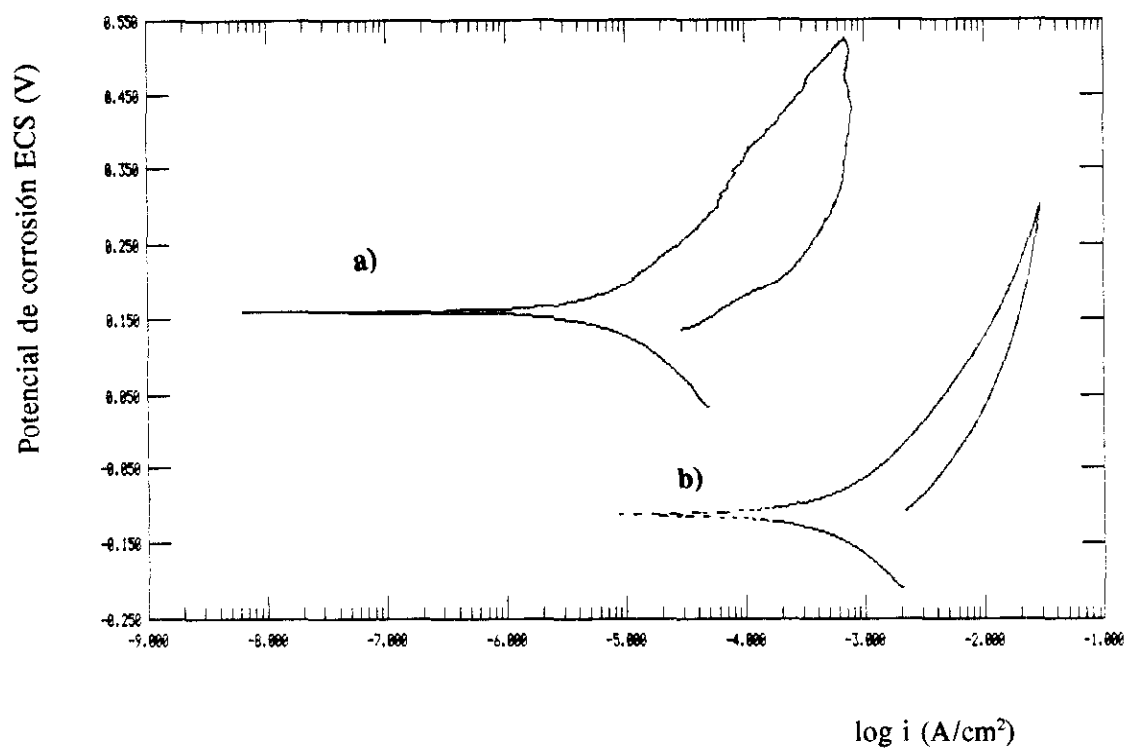


Fig. 25. Curvas de polarización cíclica para los aceros AISI 304L sometidos a la acción del FeCl_3 0,41 M a $T = 298$ K. a) AISI 304L de colada; b) AISI 304L P/M.

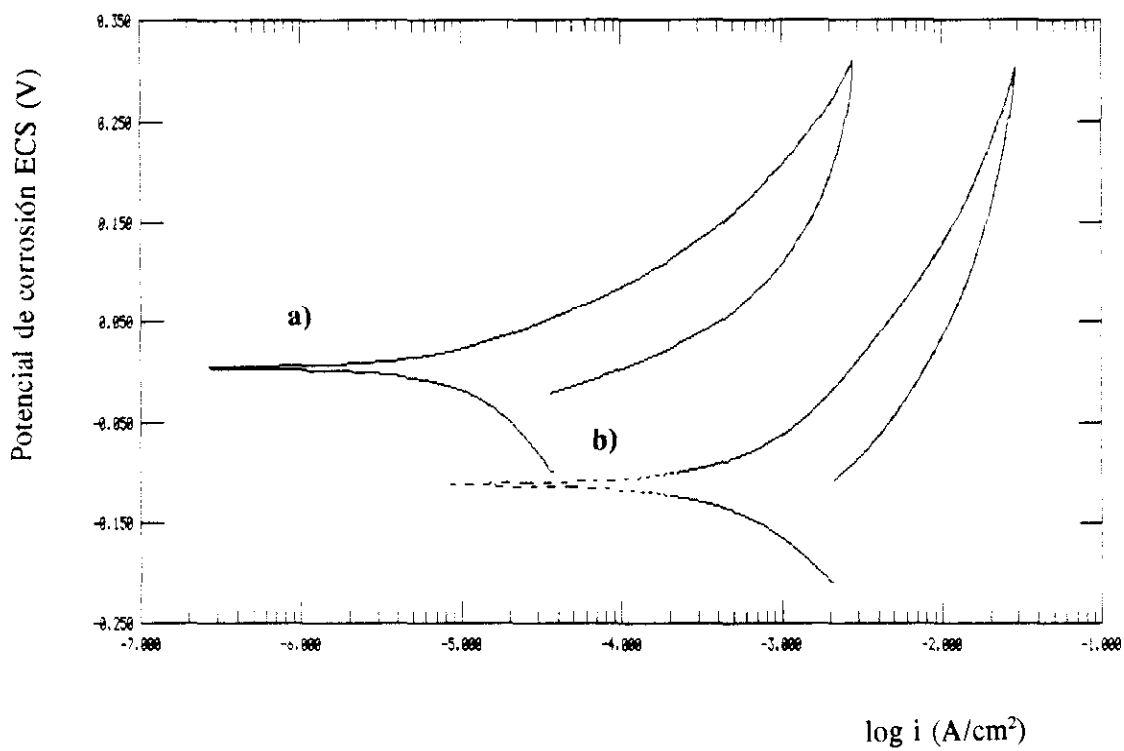


Fig. 26. Curvas de polarización cíclica para el acero AISI 304L P/M sometido a la acción del FeCl_3 a $T = 298 \text{ K}$: a) concentración 0,01 M; b) concentración 0,41 M.

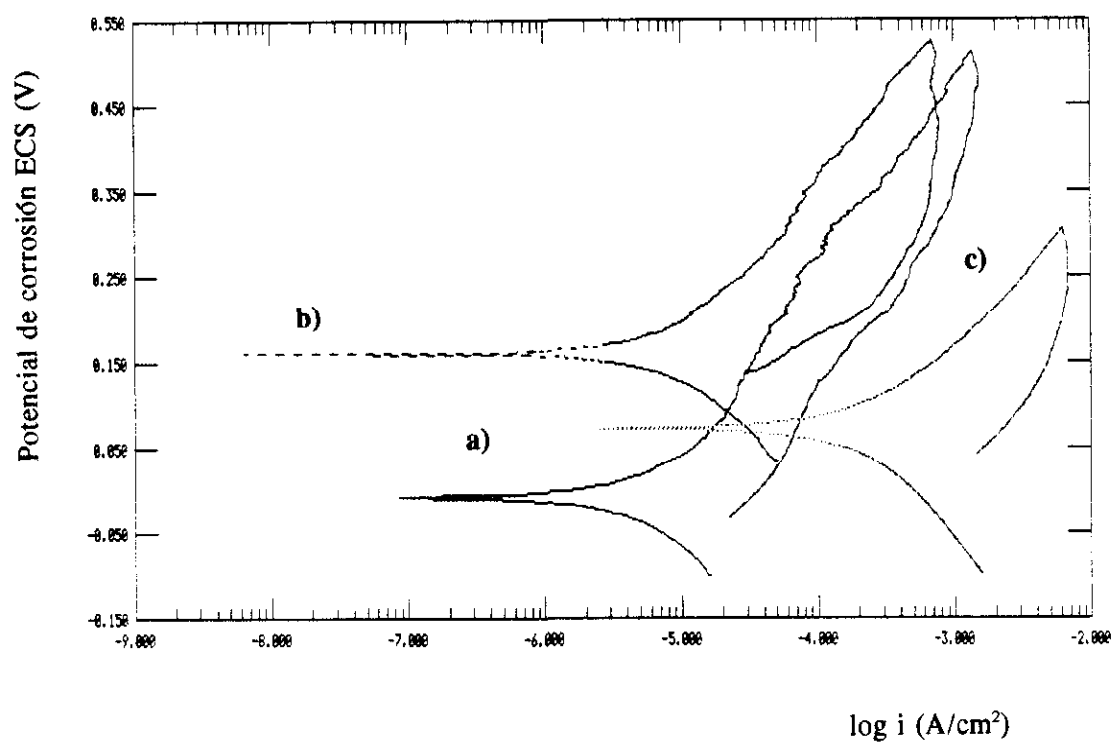


Fig. 27. Curvas de polarización cíclica para distintos tipos de aceros y condiciones en FeCl_3 a $T = 298 \text{ K}$. a) AISI 316L de colada; b) AISI 316L P/M y $[\text{FeCl}_3] = 0,01 \text{ M}$; c) AISI 316L P/M y $[\text{FeCl}_3] = 0,41 \text{ M}$.

a) Estudio metalográfico.

Finalizados los ensayos, las muestras fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido, observándose que la respuesta de los dos materiales frente a la corrosión por picaduras era distinto. Los aceros preparados por vía pulvimetalúrgica presentan un fenómeno de corrosión generalizada, mientras que el material preparado por colada muestra, como era de esperar, corrosión localizada.

En las figuras 28-31, se muestran las morfologías del ataque de los materiales sometidos al ensayo normalizado de picaduras a 323 K, observándose que el material obtenido por pulvimetalurgia sufre ataque generalizado, mientras que en el de colada el ataque es de tipo localizado por picadura. En las muestras obtenidas por colada, el ataque se sitúa en pequeñas regiones muy localizadas, generalmente como consecuencia de la rotura local de la película pasiva por efecto del anión Cl^- , generándose pilas activas-pasivas con una relación de superficies muy favorable al cátodo, lo que justifica las altas velocidades de disolución en las zonas anódicas. En las muestras preparadas por P/M, el mecanismo de ataque es distinto, debido a que este producto presenta un cierto nivel de porosidad, de manera que en el interior de cada cavidad en contacto con la superficie expuesta actúa como "zona de rendija", favoreciéndose fenómenos de corrosión en resquicio potenciados por la posible concentración local en su interior del cloruro oxidante. Estas circunstancias favorecen el ataque por corrosión de las zonas de la periferia del poro, como se muestra esquemáticamente en la figura 32.

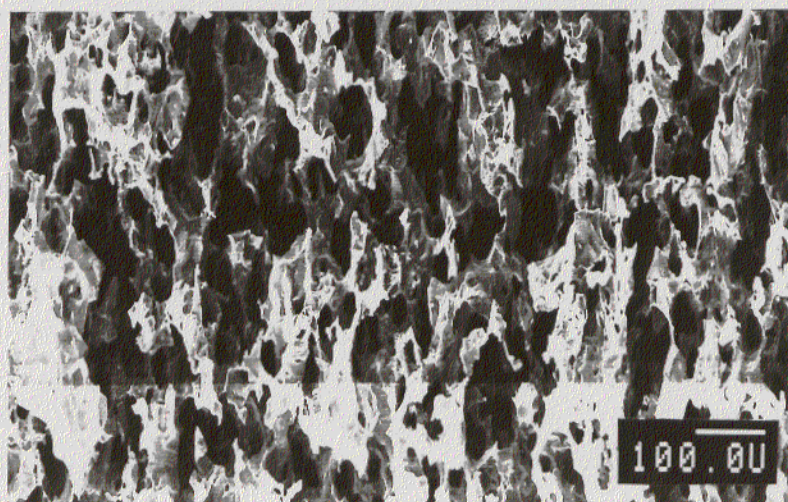


Fig. 28. Microestructura del acero inoxidable AISI 304L P/M sometido al ensayo en FeCl_3 0,41 M, a 323 K durante 72 horas.

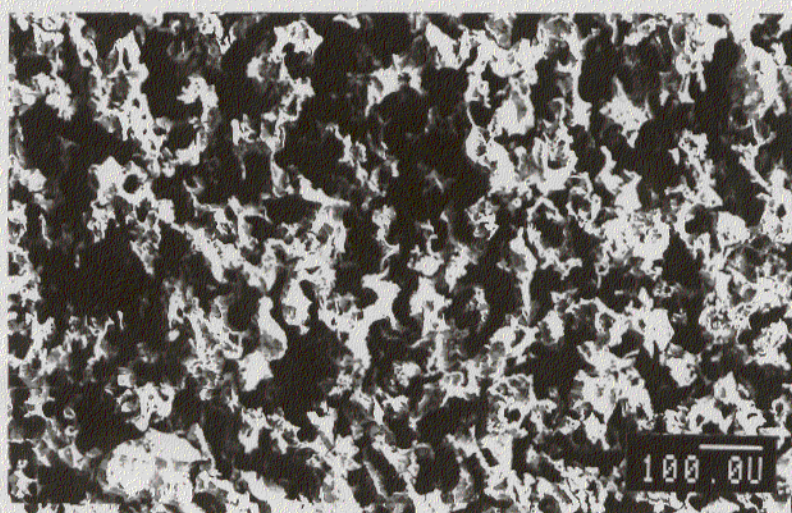


Fig. 29. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L P/M sometido al ensayo en FeCl_3 0,41 M, a 323 K durante 72 horas.

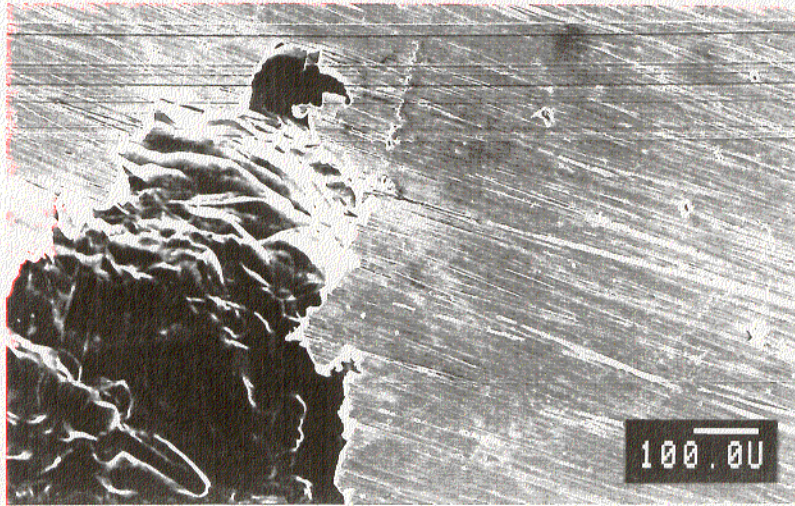


Fig. 30. Microestructura del acero inoxidable AISI 304L preparado por colada sometido al ensayo en FeCl_3 0,41 M, a 323 K durante 72 horas.

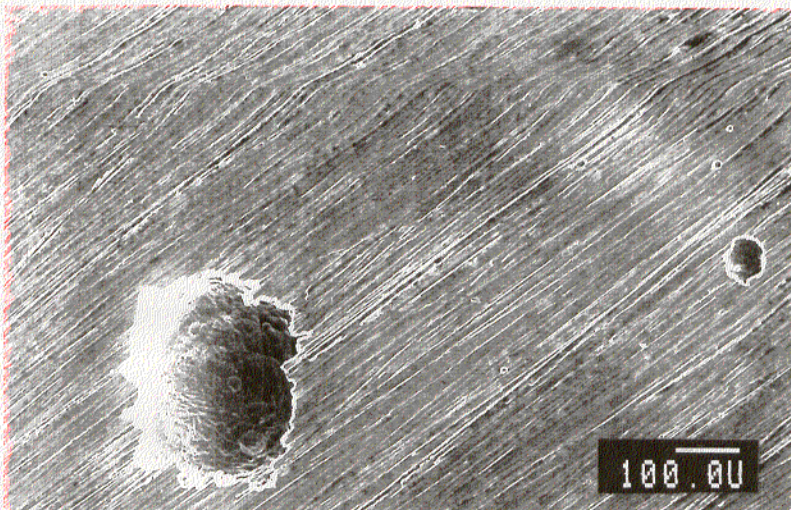


Fig. 31. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L preparado por colada sometido al ensayo en FeCl_3 0,41 M, a 323 K durante 72 horas.

Por otra parte, posiblemente las regiones de contacto entre partículas, como consecuencia de la fricción con sus vecinas durante la compactación, hayan perdido total o parcialmente la película pasiva, no regenerada durante la sinterización a vacío debido a la baja presión parcial de oxígeno en esas zonas. En consecuencia, y siempre que durante el ciclo de sinterización, la unión entre algunas partículas no se complete, puede establecerse entre las regiones activas y las limítrofes con capa pasiva estable, pilas activas-pasivas con ataque local sobre las zonas de contacto de comportamiento anódico, que socava las regiones colindantes de unión por soldadura en fase sólida durante la sinterización, lo que origina el desmoronamiento de la estructura con pérdida de material por efecto mecánico, al margen del fenómeno de corrosión, como se muestra en la figura 33. Como estos fenómenos tienen lugar en múltiples puntos, debido al pequeño tamaño de las partículas que conforman el material pulvimetalúrgico, el resultado es un ataque generalizado y severo del material.

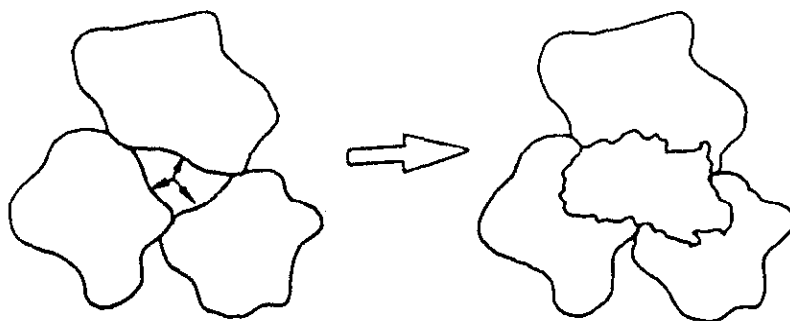


Fig. 32. Ataque por corrosión en resquicios provocada por la concentración del cloruro oxidante.

ZONAS DESPROVISTAS DE PELICULA PASIVA

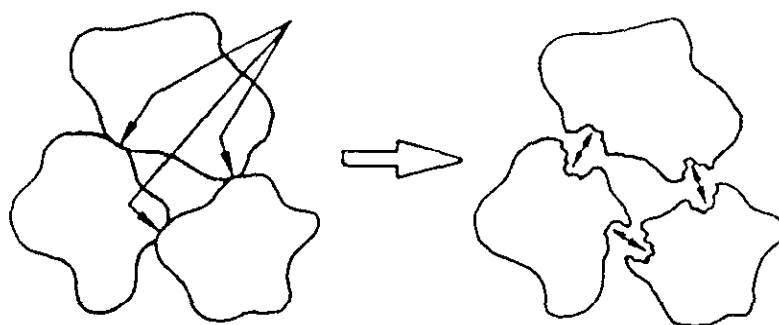


Fig. 33. Ataque derivado de la formación de pilas activas-pasivas y posterior desmoronamiento de la estructura.

En las figuras 34-37 se muestran las morfologías del ataque de los materiales sometidos al ensayo normalizado de picaduras, a 295 K, que es la otra temperatura de ensayo sugerida por la norma ASTM G 48 [115]. En este caso sólo muestra corrosión generalizada el acero AISI 304L P/M.

Las figuras 38-43 muestran la morfología del ataque para las diferentes concentraciones de cloruro y temperaturas ensayadas para el acero AISI 304L P/M, presentando ataque generalizado en todo el intervalo de concentraciones y temperaturas empleadas. La magnitud del ataque aumenta al hacerlo la concentración de FeCl_3 y la temperatura.

En las figuras 44-49, se observan las morfologías del ataque para el AISI 304L preparado por colada, para todo el intervalo de concentraciones y temperaturas estudiados. Se pone de manifiesto que la eliminación de la porosidad conduce a que el fenómeno de corrosión se produzca en todos los casos fundamentalmente por ataque por picadura.

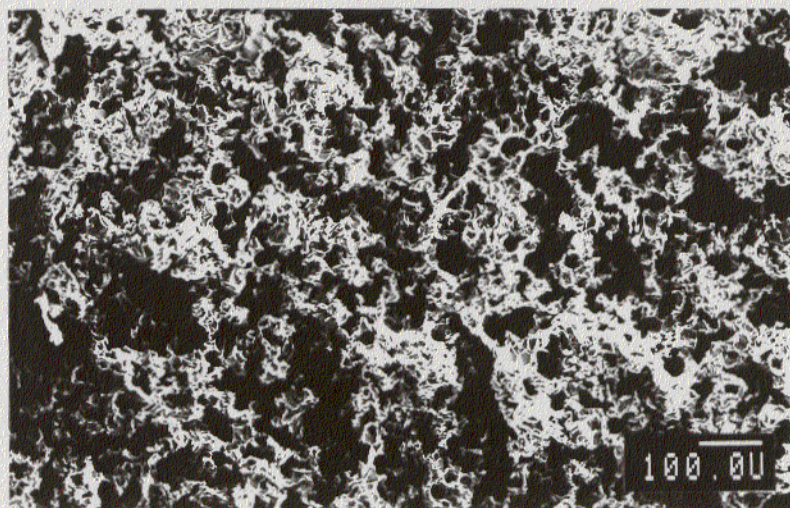


Fig. 34. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,41 M a 295 K durante 72 horas.

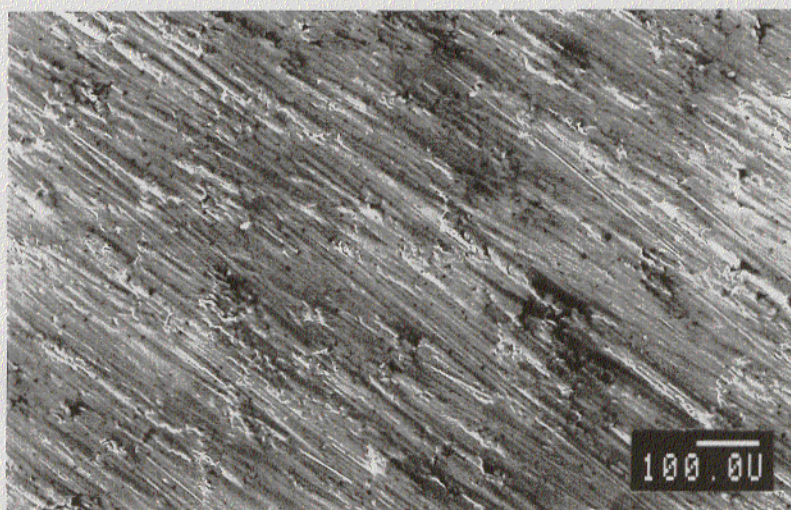


Fig. 35. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,41 M a 295 K durante 72 horas.

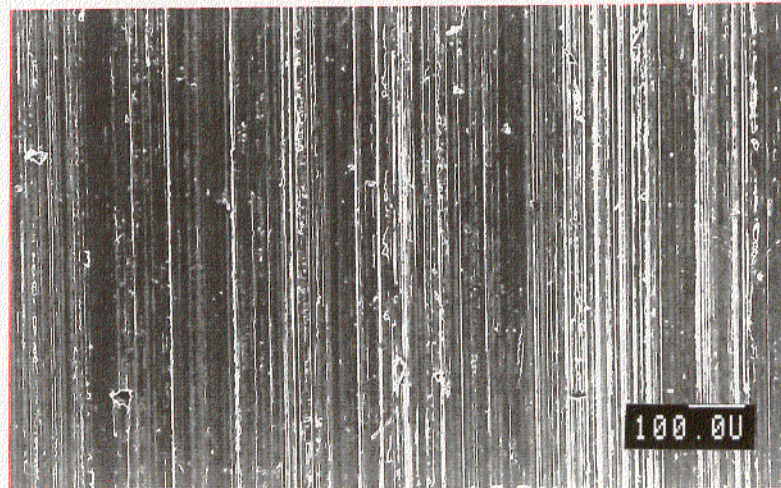


Fig. 36. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,41 M a 295 K durante 72 horas.

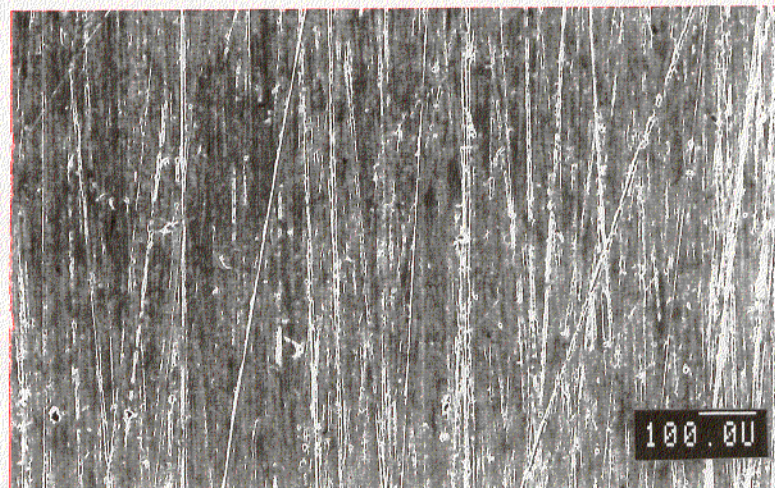


Fig. 37. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,41 M a 295 K durante 72 horas.

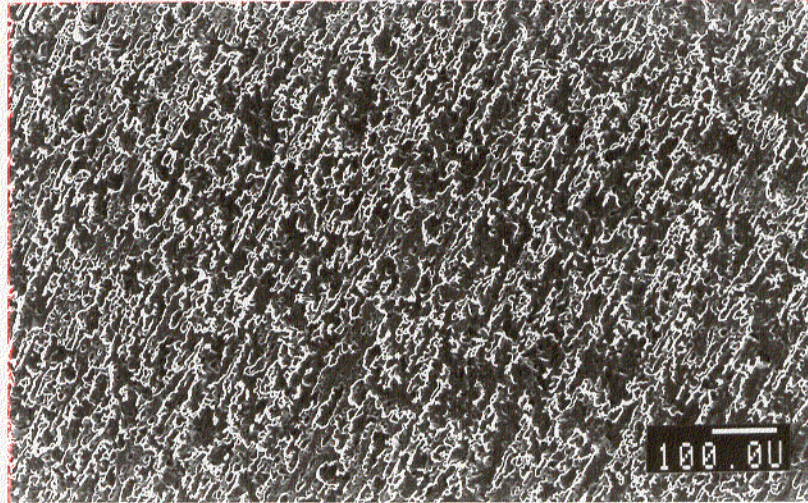


Fig. 38. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 295 K durante 72 horas.

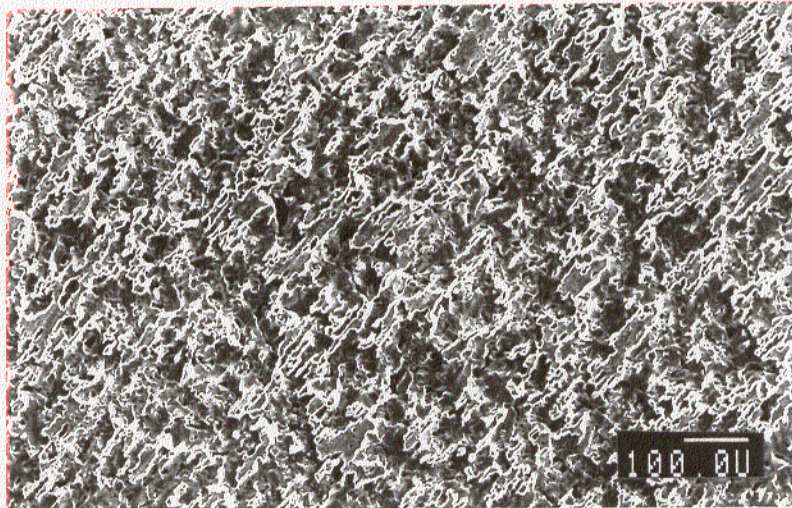


Fig. 39. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,10 M a 295 K durante 72 horas.

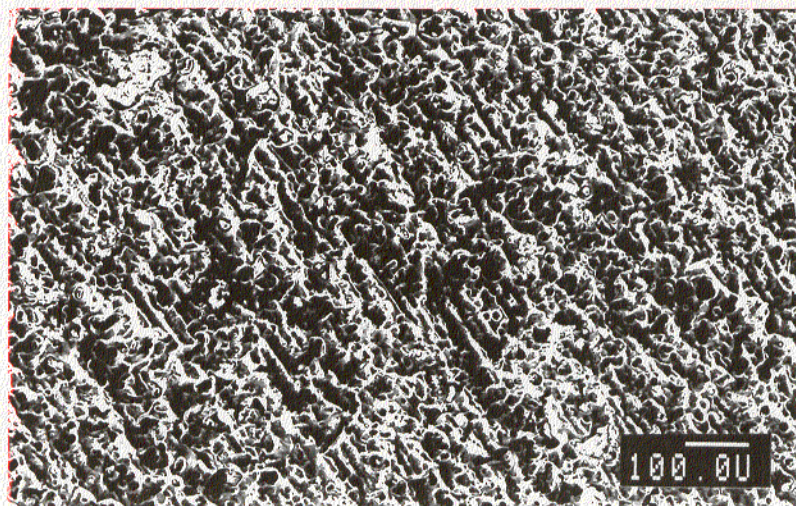


Fig. 40. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 295 K durante 72 horas.

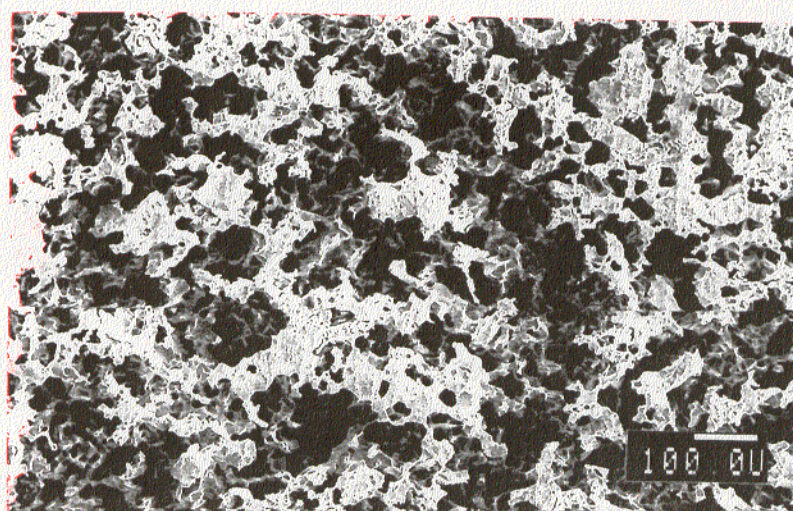


Fig. 41. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 323 K durante 72 horas.

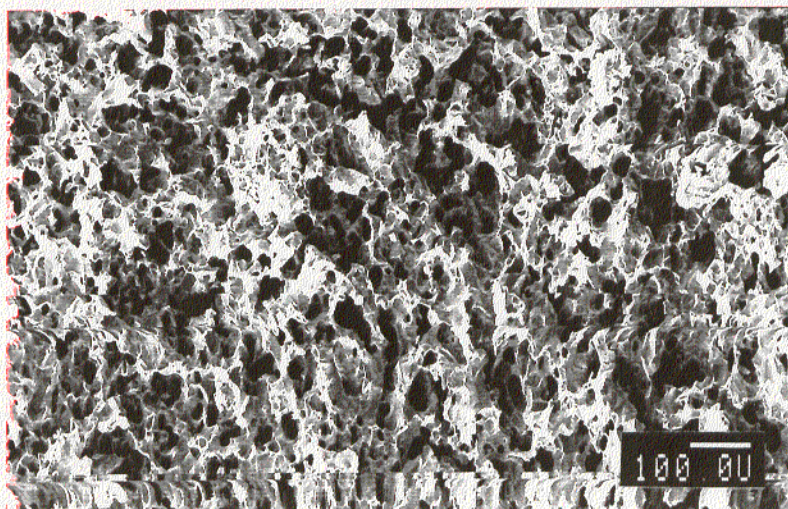


Fig. 42. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,10 M a 323 K durante 72 horas.

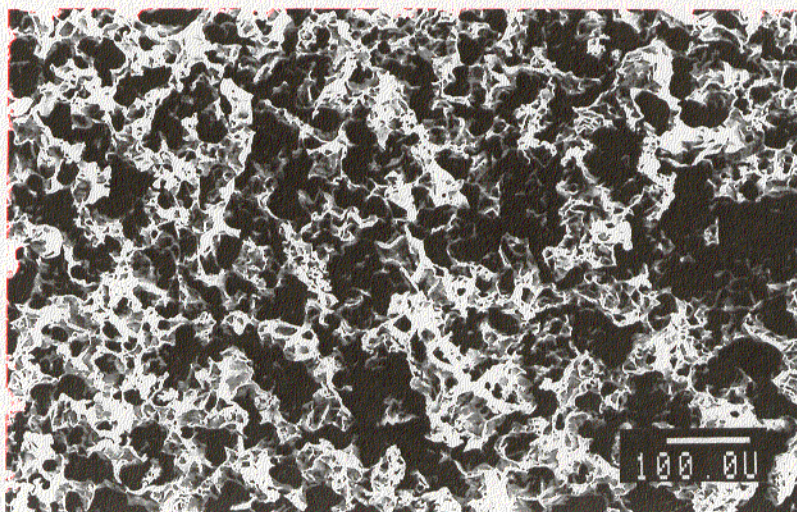


Fig. 43. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 323 K durante 72 horas.

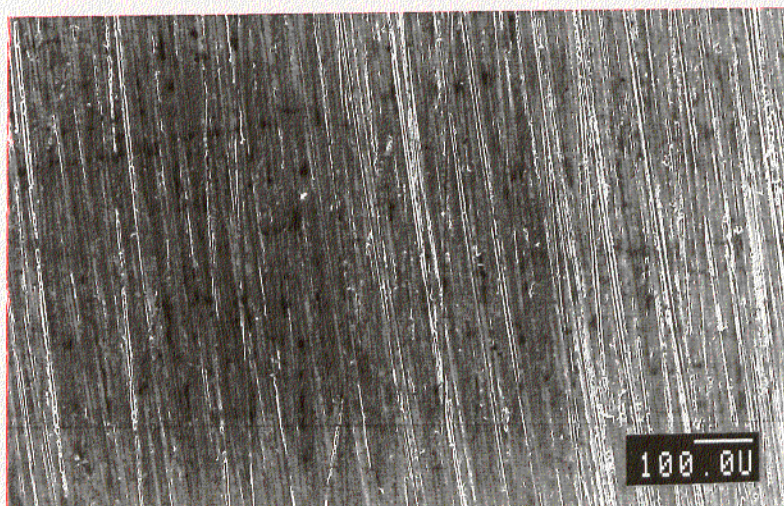


Fig. 44. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl₃ con una concentración 0,05 M a 295 K durante 72 horas.

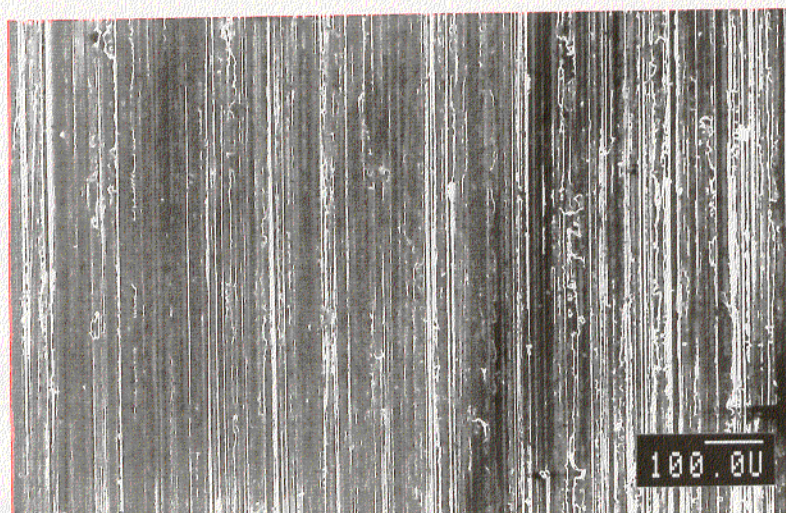


Fig. 45. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl₃ con una concentración 0,10 M a 295 K durante 72 horas.

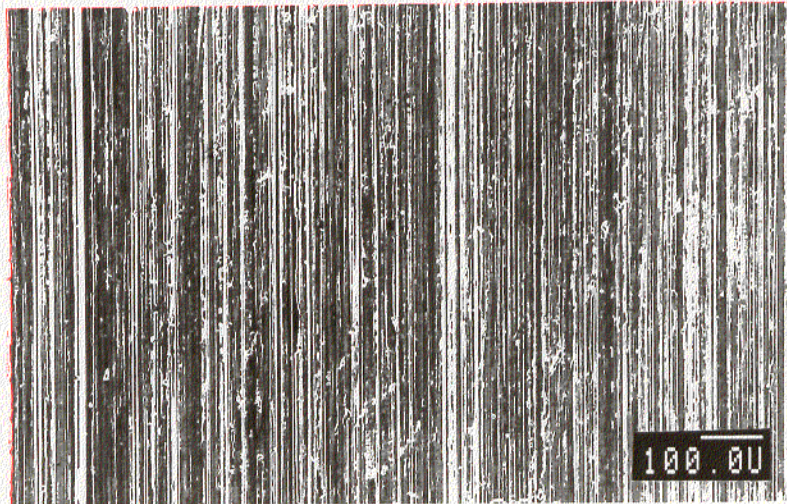


Fig. 46. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 295 K durante 72 horas.



Fig. 47. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 323 K durante 72 horas.

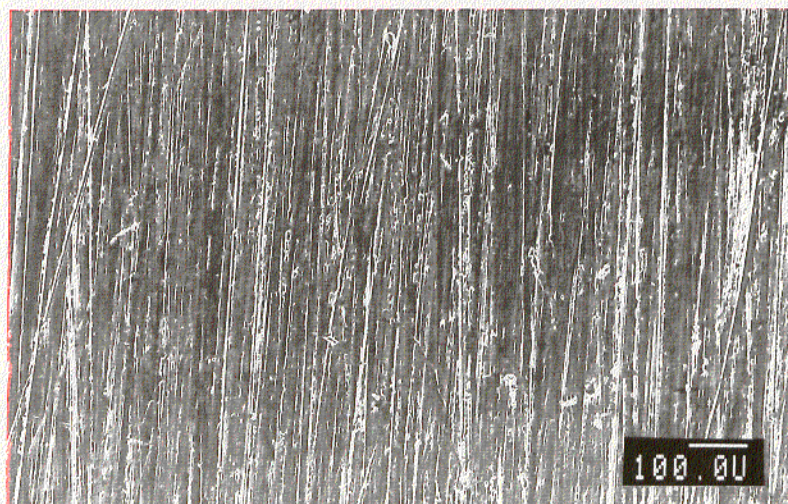


Fig. 48. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl₃ con una concentración 0,10 M a 323 K durante 72 horas.

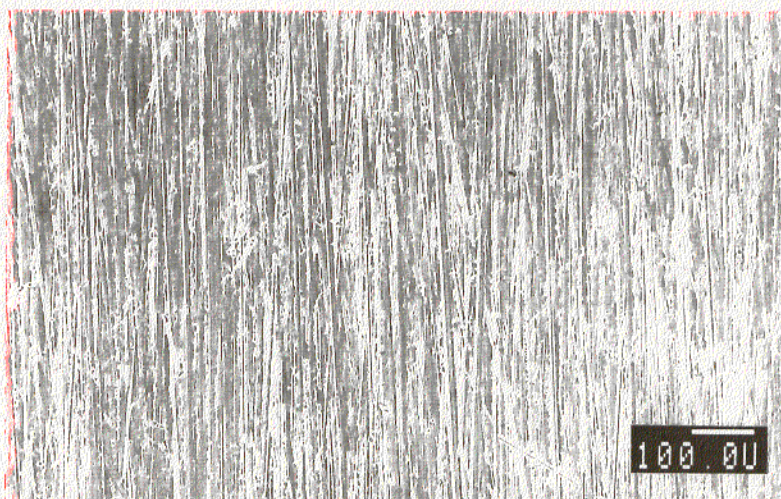


Fig. 49. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido al ensayo de FeCl₃ con una concentración 0,21 M a 323 K durante 72 horas.

La morfología del ataque para las diferentes concentraciones de cloruro y temperaturas para el acero AISI 316L P/M se muestra en las figuras 50-55. De nuevo se pone de manifiesto el efecto protector del molibdeno en la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable austeníticos, presentando ataque generalizado sólo en el ensayo normalizado a 323 K y concentración 0,41 M. En todos los demás casos presenta corrosión localizada en los poros. La magnitud del ataque localizado en los poros aumenta significativamente al hacerlo la temperatura y la concentración de FeCl_3 .

En las figuras 56-61, se muestran las morfologías obtenidas para el AISI 316L preparado por colada. A 295 K, no se observa corrosión por picaduras en el intervalo de concentraciones ensayado.

En ningún caso se observa para los materiales pulvimetalúrgicos, corrosión por picadura, como es habitual para materiales de colada de similar composición en contacto con estos medios. Parece que la corrosión múltiple en resquicios, que origina el ataque generalizado, anula o enmascara el fenómeno de corrosión por picaduras.

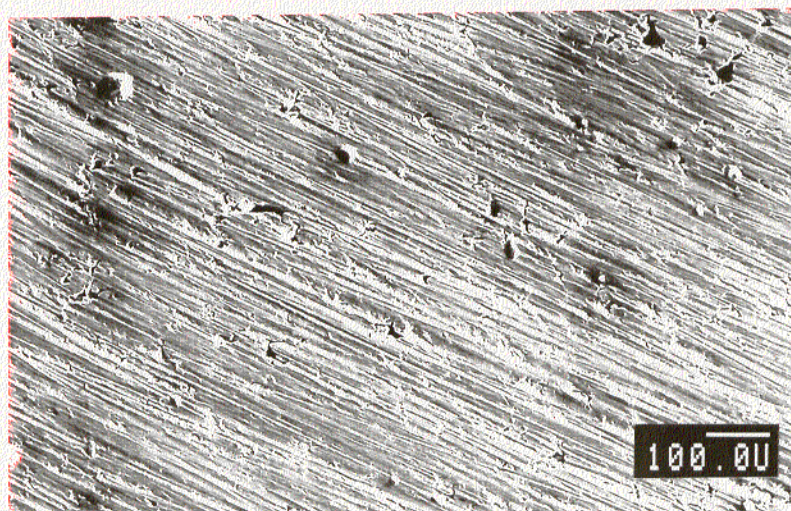


Fig. 50. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 295 K durante 72 horas.



Fig. 51. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,10 M a 295 K durante 72 horas.

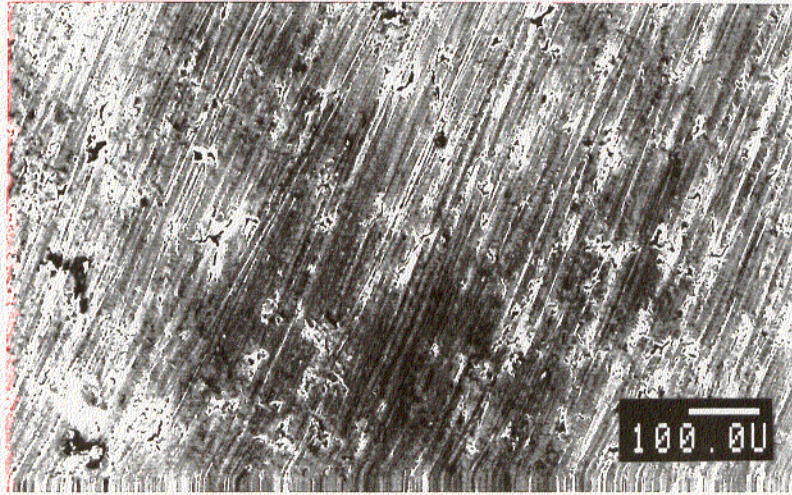


Fig. 52. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 295 K durante 72 horas.

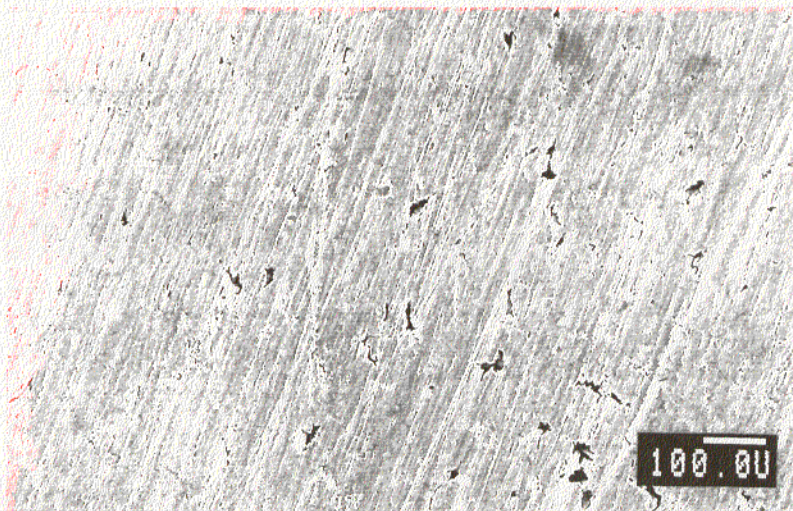


Fig. 53. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 323 K durante 72 horas.

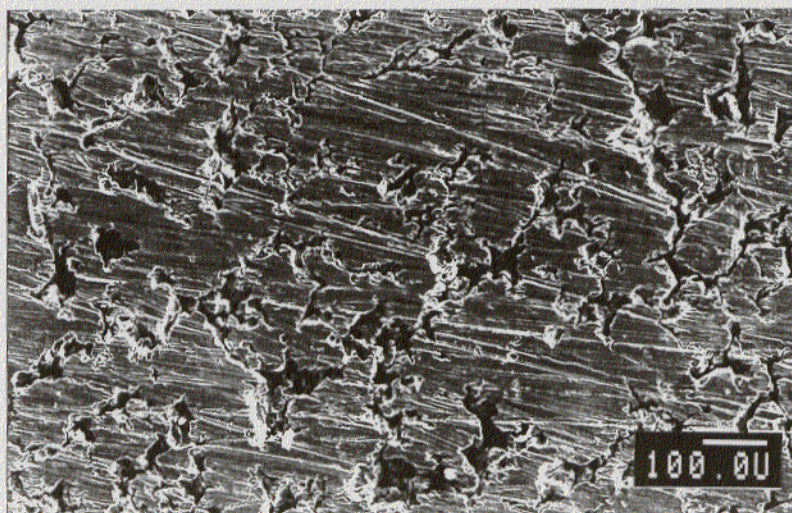


Fig. 54. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,10 M a 323 K durante 72 horas.

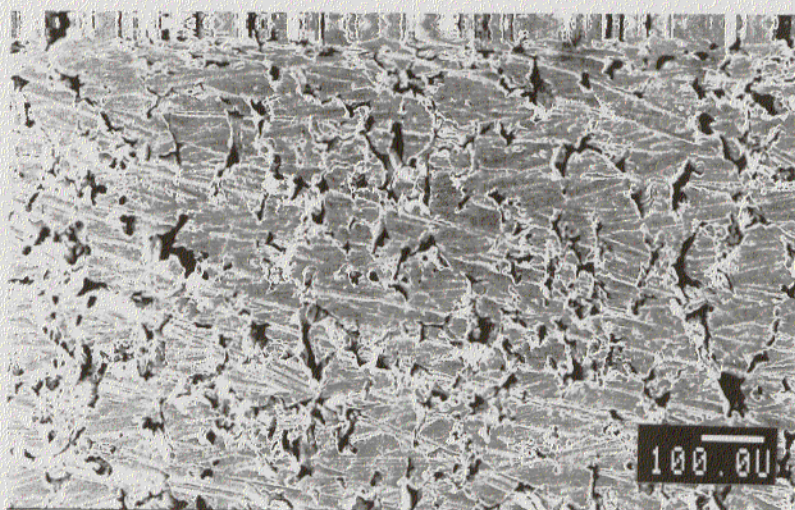


Fig. 55. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 323 K durante 72 horas.

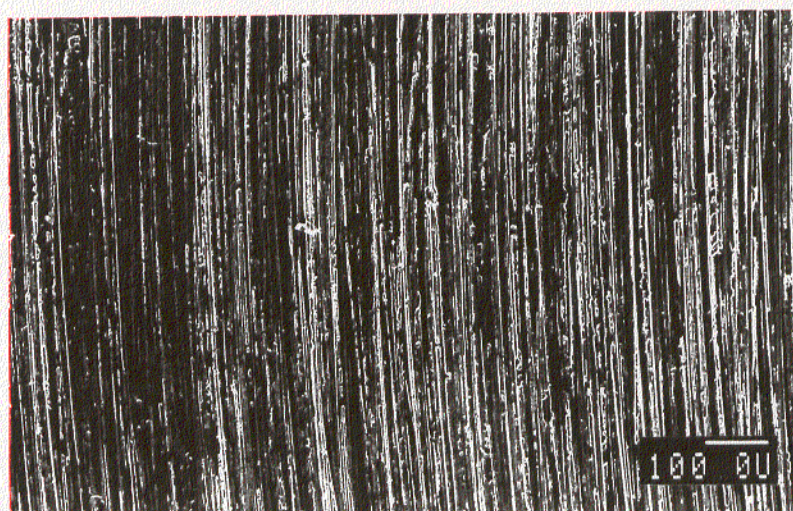


Fig. 56. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 295 K durante 72 horas.

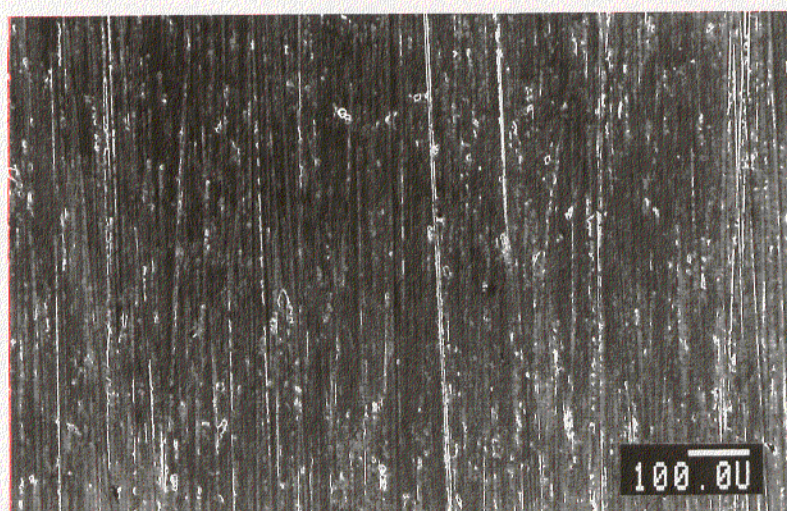


Fig. 57. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,10 M a 295 K durante 72 horas.

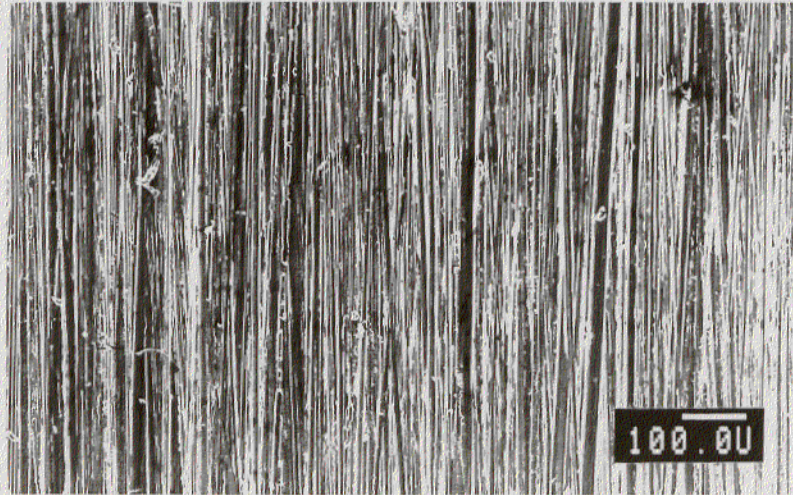


Fig. 58. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 295 K durante 72 horas.

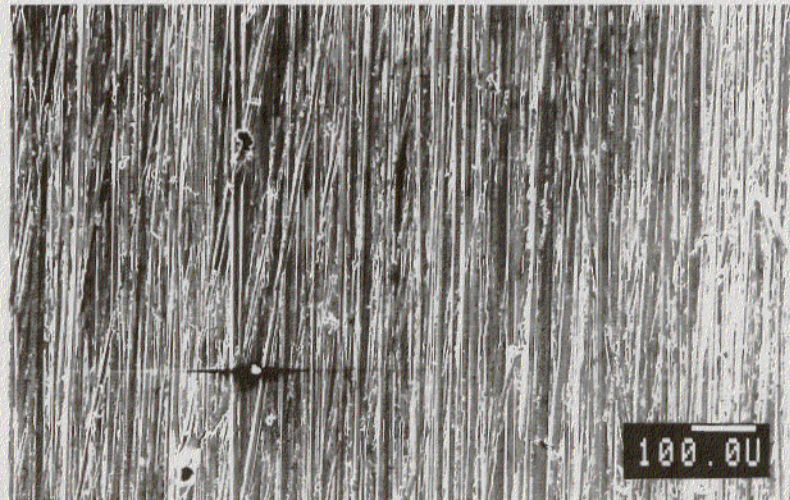


Fig. 59. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,05 M a 323 K durante 72 horas.

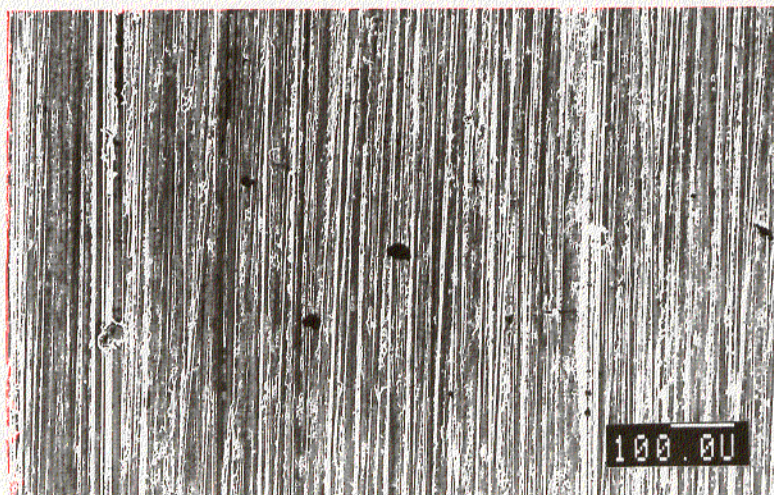


Fig. 60. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,10 M a 323 K durante 72 horas.

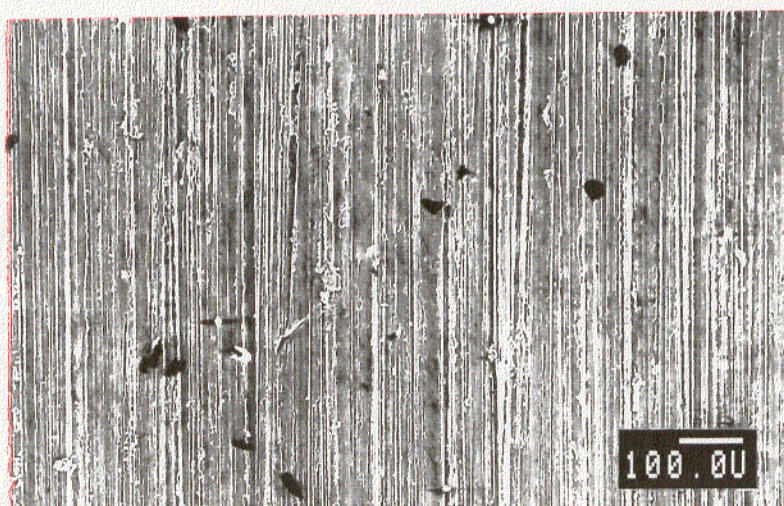


Fig. 61. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido al ensayo de FeCl_3 con una concentración 0,21 M a 323 K durante 72 horas.

4.2. CORROSIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

Se estudió la resistencia a la oxidación a elevada temperatura de los aceros AISI 304L P/M y AISI 316L P/M. Este comportamiento se relaciona con la resistencia a la oxidación de los mismos aceros preparados por colada, con el fin de interpretar la influencia que tiene una estructura porosa en la cinética de oxidación.

El estudio se realizó mediante análisis termogravimétrico en una temobalanza THETA. Las muestras se expusieron a la atmósfera oxidante durante 120 horas a las temperaturas de 473, 673, 873 y 1073 K.

La figura 62 muestra la ganancia en masa en función del tiempo para el acero AISI 304L P/M. Se observan cinéticas logarítmicas en todo el intervalo de temperaturas. La constante de la ley cinética aumenta al aumentar la temperatura desde 473 a 1073 K, como consecuencia del incremento de los coeficientes de difusión en estado sólido del anión y el catión en el proceso de formación de la capa de óxido. A 473K y 673 K, los valores de la constante cinética son bajos, aumentando en diez órdenes de magnitud a 873 K y 1073 K comparando con 673 K.

La figura 63 muestra la ganancia en masa en función del tiempo para el acero AISI 316L P/M. A 473 K y 673 K las leyes son logarítmicas, si bien las constantes cinéticas son algo superiores que en el acero AISI 304L P/M ($2,9 \times 10^{-5}$ y 0,14 para el AISI 304L P/M y $3,7 \times 10^{-4}$ y 0,44 para el AISI 316L P/M). A 873 K y 1073 K las leyes cinéticas son de tipo parabólico, y las constantes cinéticas aumentan al aumentar la temperatura. El tránsito de cinética lineal a logarítmica se relaciona con el aumento en el número de vacantes en equilibrio, con posiciones reticulares ocupadas en la estructura cristalina del óxido y el consiguiente crecimiento de los coeficientes de

difusión de los iones. El oxígeno penetra a través de la estructura porosa, causando la oxidación del material. El grado de oxidación aumenta con la temperatura y se hace más acusado en las zonas más próximas a la superficie.

La figura 64 muestra la ganancia en masa para el acero AISI 304L obtenido por colada, se observan leyes de tipo parabólico, cuyas constantes cinéticas aumentan al aumentar la temperatura desde 473 a 1073 K.

La figura 65 muestra la ganancia en masa para el acero AISI 316L obtenido por colada, se observan leyes de tipo parabólico, cuyas constantes cinéticas aumentan al aumentar la temperatura y el orden de magnitud es similar al acero AISI 304L obtenido por colada.

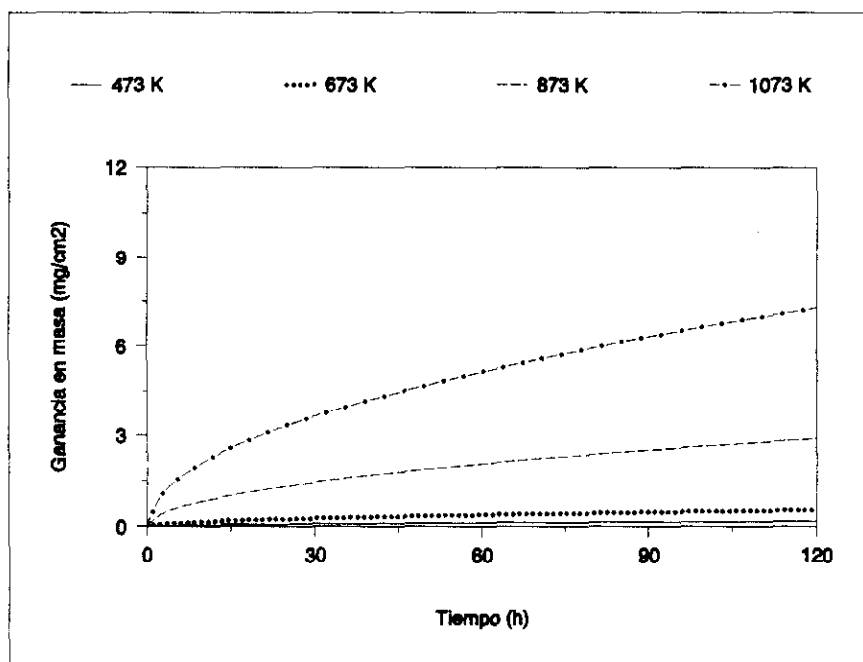


Fig. 62. Ganancia en masa en función del tiempo y la temperatura para el acero AISI 304L P/M.

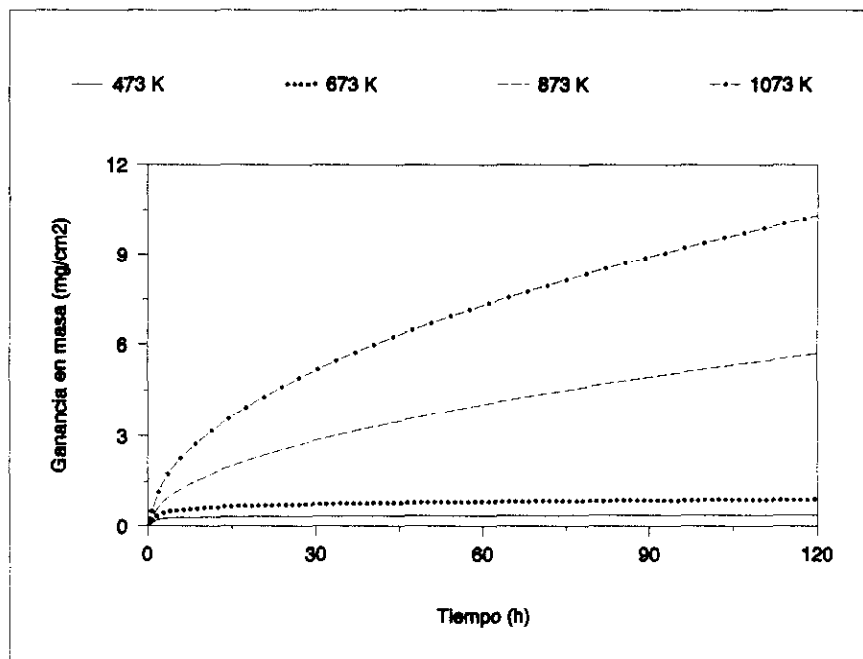


Fig. 63. Ganancia en masa en función del tiempo y la temperatura para el acero AISI 316L P/M.

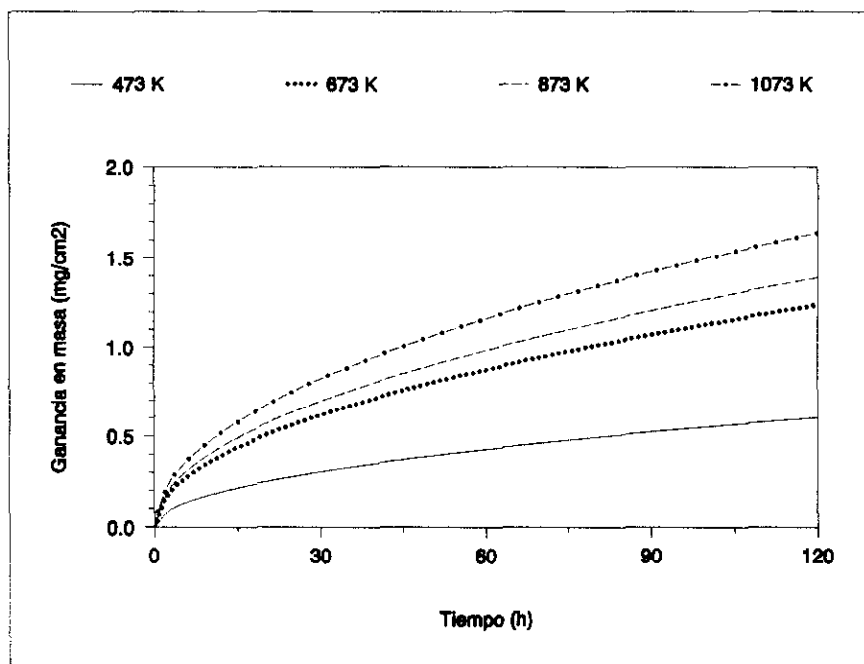


Fig. 64. Ganancia en masa en función del tiempo y la temperatura para el acero AISI 304L preparado por colada.

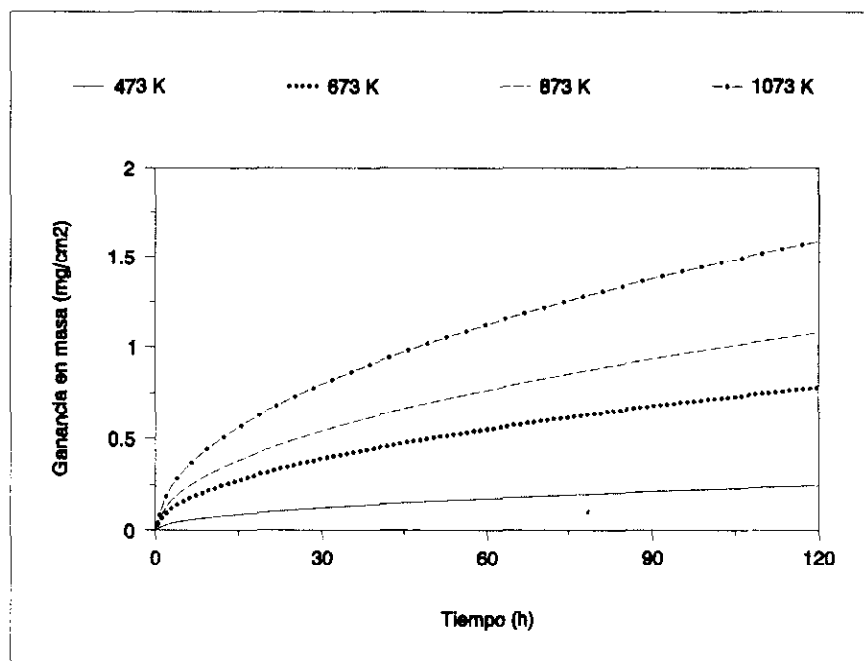


Fig. 65. Ganancia en masa en función del tiempo y la temperatura para el acero AISI 316L preparado por colada.

4.2.1. Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

En las tablas XV y XVI se presentan las leyes matemáticas que rigen el proceso de corrosión a elevada temperatura tanto para los materiales preparados por pulvimetalurgia como para los preparados por colada. Estas ecuaciones corresponden a las curvas de ganancia en masa (figuras 62-65). La observación de la tabla XV muestra que en el caso de los aceros AISI 304L y AISI 316L preparados por pulvimetalurgia, la mayoría de las cinéticas son de tipo logarítmico con constantes situadas entre 3×10^{-5} y 3,7; excepto en el caso del AISI 316L a temperaturas por encima de 873 K donde las cinéticas cambian de un comportamiento logarítmico a parabólico.

MATERIAL	TEMPERATURA (K)	LEY CINÉTICA	CONSTANTE CINÉTICA
AISI 304L P/M	473	$y = 0,23 + 2,9 \times 10^{-5} \log t$	$2,9 \times 10^{-5}$
	673	$y = 0,3 + 0,14 \log t$	0,14
	873	$y = 0,15 + 1,13 \log t$	1,13
	1073	$y = -1,17 + 3,7 \log t$	3,7
AISI 316L P/M	473	$y = 0,38 + 3,7 \times 10^{-4} \log t$	$3,7 \times 10^{-4}$
	673	$y = 0,84 + 0,44 \log t$	0,44
	873	$y = 0,52 t^{0,5}$	0,52
	1073	$y = 0,94 t^{0,5}$	0,94

Tabla XV. Leyes cinéticas para los aceros obtenidos por vía pulvimetalúrgica.

En el caso de los aceros preparados por colada todas las cinéticas presentan un comportamiento parabólico, con constantes que aumentan con la temperatura desde 0,02 a 0,15.

MATERIAL	TEMPERATURA (K)	LEY CINÉTICA	CONSTANTE CINÉTICA
AISI 304L preparado por colada	473	$y = 0,06 t^{0,5}$	0,06
	673	$y = 0,11 t^{0,5}$	0,11
	873	$y = 0,13 t^{0,5}$	0,13
	1073	$y = 0,15 t^{0,5}$	0,15
AISI 316L preparado por colada	473	$y = 0,02 t^{0,5}$	0,02
	673	$y = 0,07 t^{0,5}$	0,07
	873	$y = 0,10 t^{0,5}$	0,10
	1073	$y = 0,15 t^{0,5}$	0,15

Tabla. XVI. Leyes cinéticas para los aceros obtenidos por colada.

La magnitud del ataque por oxidación es, en general doble para los aceros preparados por pulvimetalurgia con respecto al material de referencia preparado por colada.

4.2.2. Estudio metalográfico.

Al finalizar los ensayos, las muestras se cortaron transversalmente y se examinaron mediante *microscopía electrónica de barrido*. Las figuras 66-69 muestran la microestructura del acero AISI 304L P/M después de ser expuesto 120 horas a las distintas temperaturas de ensayo. Se observa como la oxidación aumenta con la temperatura; pero el mecanismo de oxidación es distinto al de los aceros inoxidable austeníticos convencionales, ya que en los aceros pulvimetalúrgicos el oxígeno penetra a través de los poros y en consecuencia afecta simultáneamente a la superficie expuesta y al interior del material.

Las figuras 70-73 muestran la microestructura del acero AISI 316L P/M después de ser expuesto 120 horas a las distintas temperaturas de ensayo. El mecanismo de corrosión es similar al discutido para el acero AISI 304L P/M, pero en este caso la magnitud de la oxidación es mayor, obteniéndose leyes cinéticas con constantes más altas.

En ambos casos se puede observar una fuerte oxidación alrededor de los poros, lo que puede llegar a taponarlos al menos parcialmente. Esta circunstancia dificultaría progresivamente la difusión del oxígeno por todo el entramado de poros, intercomunicados en muchos casos, que constituyen las muestras pulvimetalúrgicas, lo que justificaría la reducción de la velocidad de corrosión instantánea con el tiempo de exposición.

Las muestras de referencia, preparadas por colada, no presentaron magnitud apreciable de ataque por oxidación para las temperaturas ensayadas.

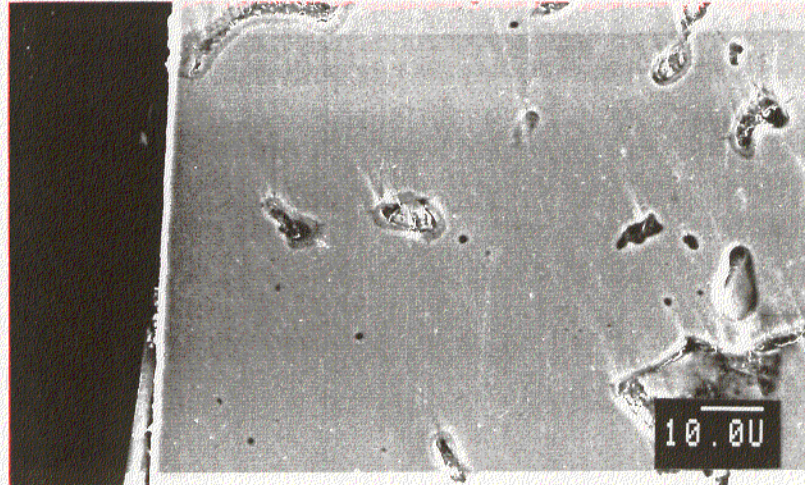


Fig. 66. Microestructura del acero AISI 304L P/M tras 120 horas a 473 K.

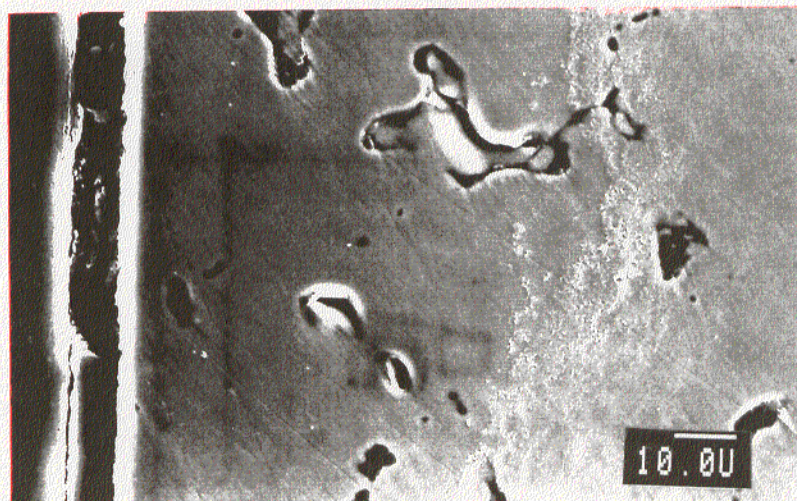


Fig. 67. Microestructura del acero AISI 304L P/M tras 120 horas a 673 K.

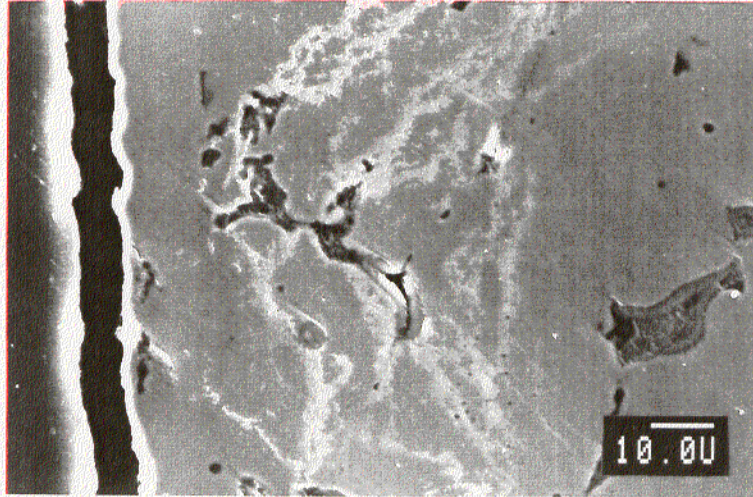


Fig. 68. Microestructura del acero AISI 304L P/M tras 120 horas a 873 K.

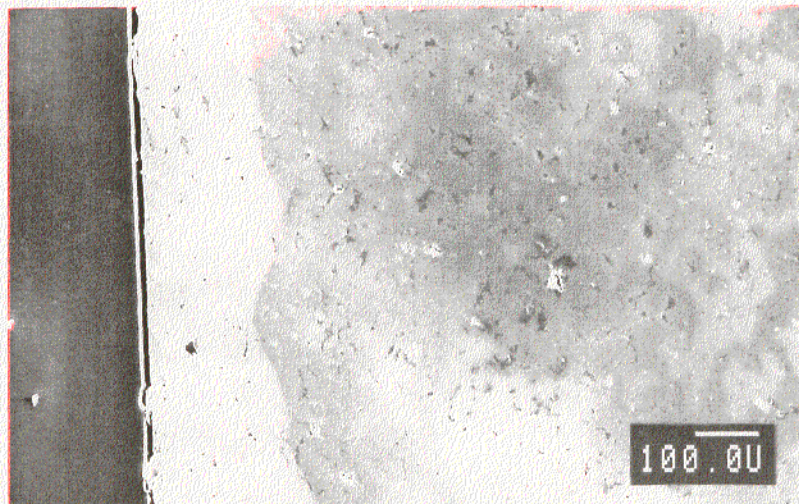


Fig. 69. Microestructura del acero AISI 304L P/M tras 120 horas a 1073 K.

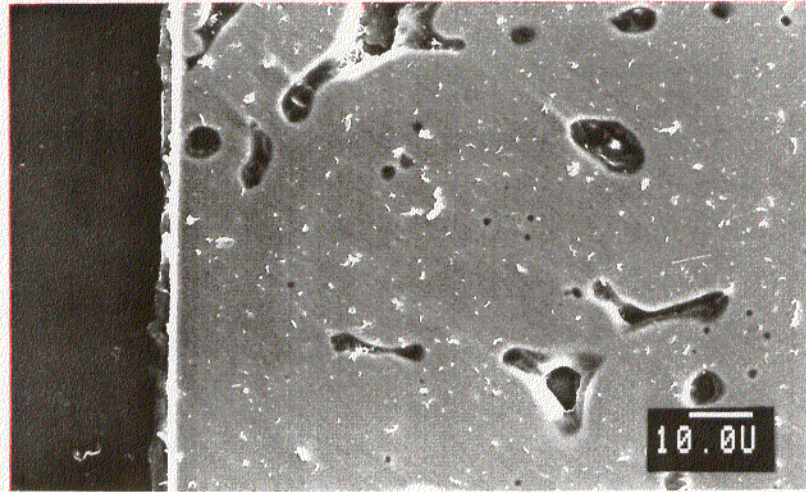


Fig. 70. Microestructura del acero AISI 316L P/M tras 120 horas a 473 K.

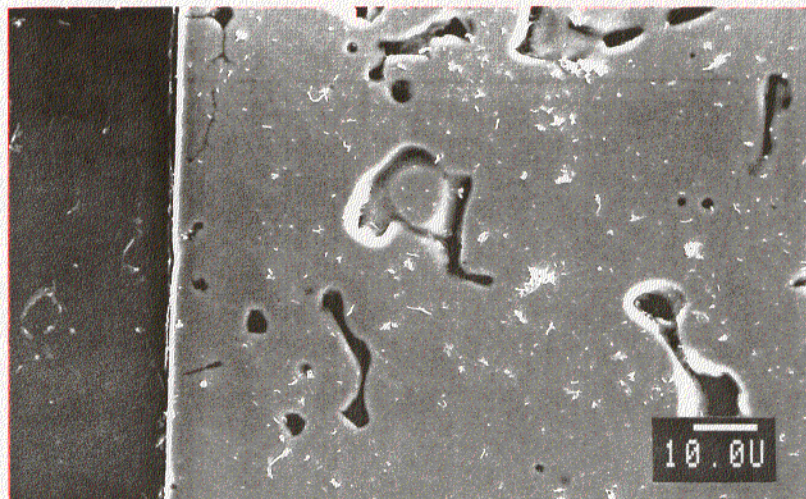


Fig. 71. Microestructura del acero AISI 316L P/M tras 120 horas a 673 K.

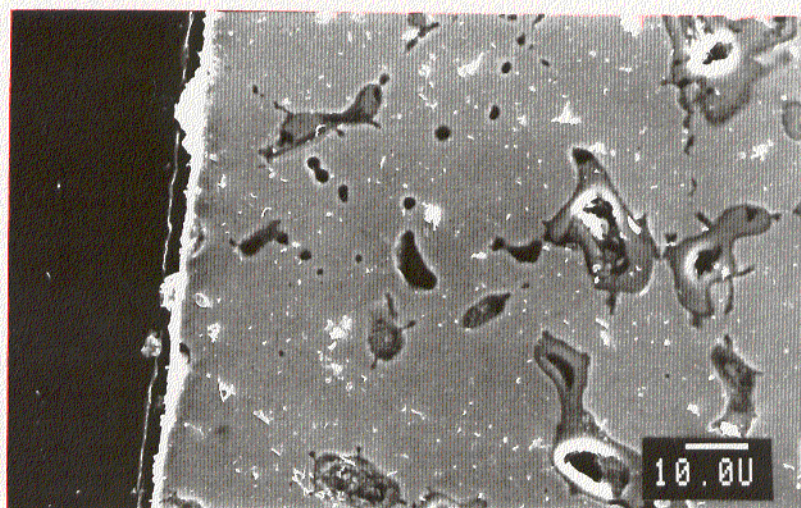


Fig. 72. Microestructura del acero AISI 316L P/M tras 120 horas a 873 K.

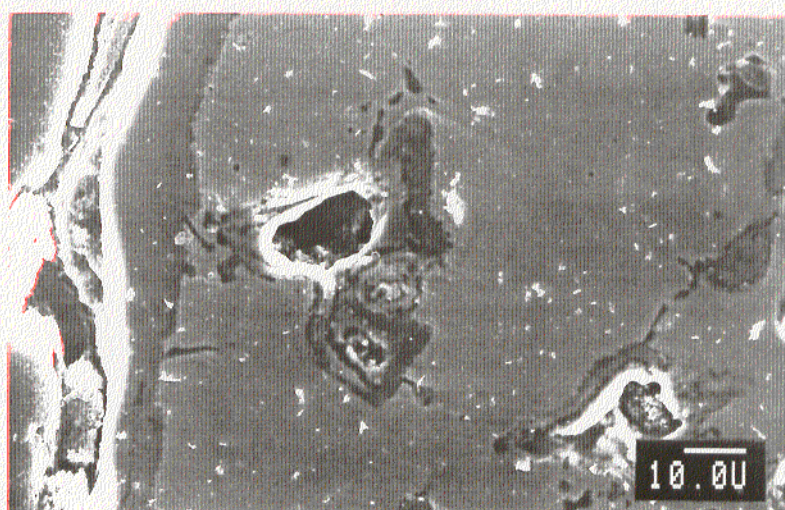


Fig. 73. Microestructura del acero AISI 316L P/M tras 120 horas a 1073 K.

4.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN ÁCIDOS ORGÁNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE (298 K).

4.3.1. Estudio electroquímico.

Los métodos electroquímicos utilizados para medir la velocidad de corrosión fueron el de resistencia de polarización (R_p) y el de intersección. Los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes a los ensayos gravimétricos.

4.3.1.1. Ácido acético.

A continuación se muestran los resultados de variación de potencial, densidad de corriente y pérdida de masa en función del tiempo de exposición en el medio agresivo, considerando la influencia de la concentración de ácido, tanto para los aceros preparados por pulvimetalurgia como para los preparados por colada.

En las figuras 74-77, se muestra la variación del potencial de corrosión en función del tiempo para los diferentes tipos de aceros. En el caso del AISI 304L P/M, en ácido acético al 1 %, el potencial aumenta de 100 a 220 mV_{ECS} tras 24 horas de exposición y luego se hace constante. Este comportamiento también ocurre en el AISI 316L P/M y en los aceros preparados por colada en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo para el AISI 304L P/M a mayores concentraciones, el potencial disminuye continuamente con el tiempo, debido a la posible disolución de la capa pasiva en medio ácido.

Las figuras 78-81 muestran la variación de densidad de corriente en función del tiempo. Se pone de manifiesto que la densidad de corriente aumenta siempre con la concentración de ácido. El aumento con el tiempo de exposición es más acusado para concentraciones del 50% de ácido acético, y en el 304L P/M con respecto al 316L P/M. La densidad de corriente para los productos de colada es del orden de 20 veces menor que para los productos pulvimetalúrgicos.

En las figuras 82-85, se muestra la velocidad de corrosión expresada en forma de pérdida de masa con relación al tiempo, poniéndose de manifiesto que el acero AISI 316L P/M tiene una mayor resistencia a la corrosión en este medio que el AISI 304L P/M, pero siempre inferior a los aceros obtenidos por colada. La pérdida de masa es similar en los dos aceros de colada, y del orden de 20 veces menor con relación al AISI 304L P/M.

Para determinar el peso equivalente (P_{eq}), utilizado para calcular la velocidad de corrosión, una vez finalizados los ensayos, se analizaron los elementos disueltos en los electrolitos mediante Espectroscopía de Absorción Atómica, teniendo en cuenta sólo los aleantes mayoritarios (concentraciones superiores al 1%) presentes en cada material. Los resultados se reflejan en la tabla XVII. Se observa como para el AISI 304L P/M, al aumentar la concentración de ácido acético, aumenta la concentración de iones en disolución. También se puede comprobar como el comportamiento del AISI 316L P/M es superior en este medio, como queda reflejado por la disminución de iones en disolución. Análogamente se comprueba el buen comportamiento de los aceros preparados por colada.

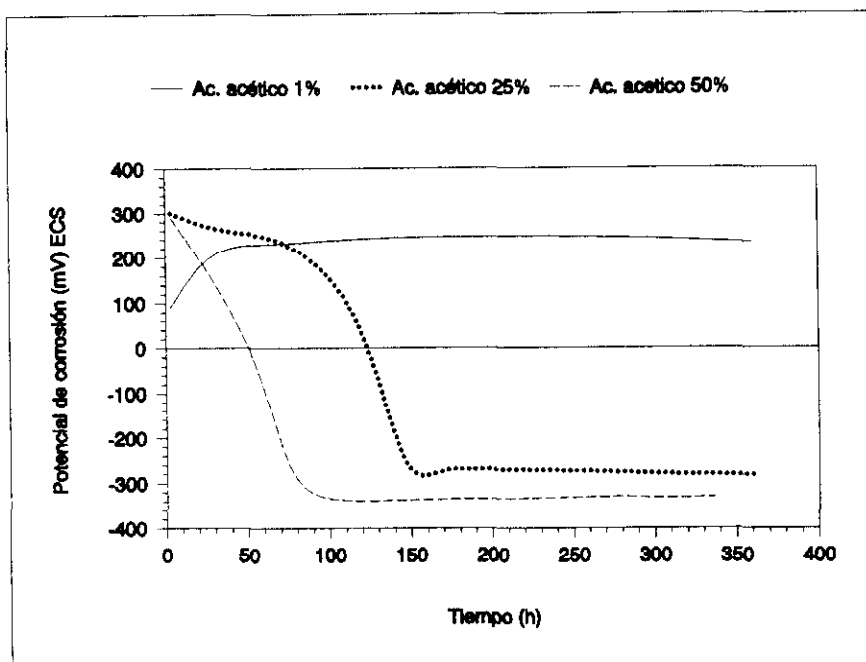


Fig. 74. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

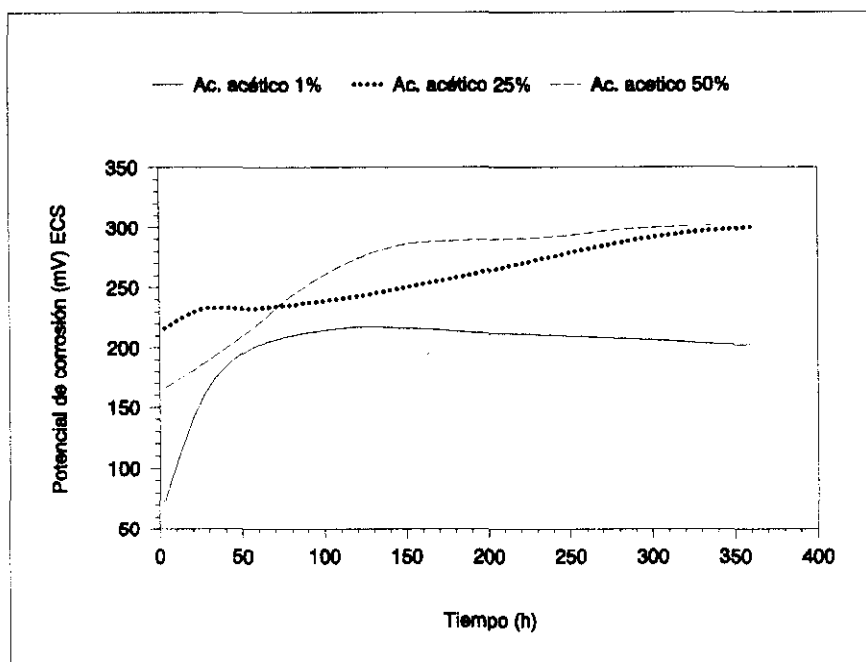


Fig. 75. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

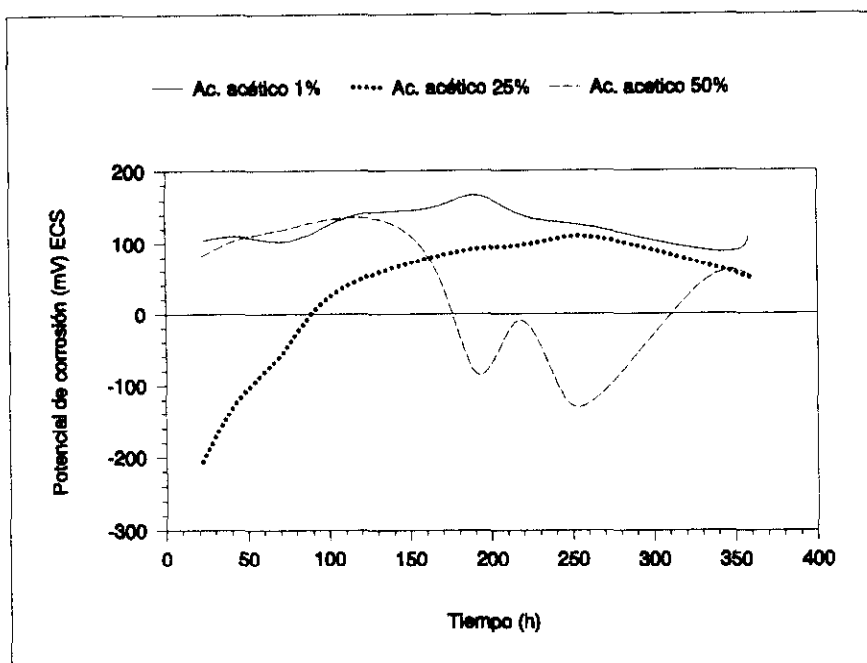


Fig. 76. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

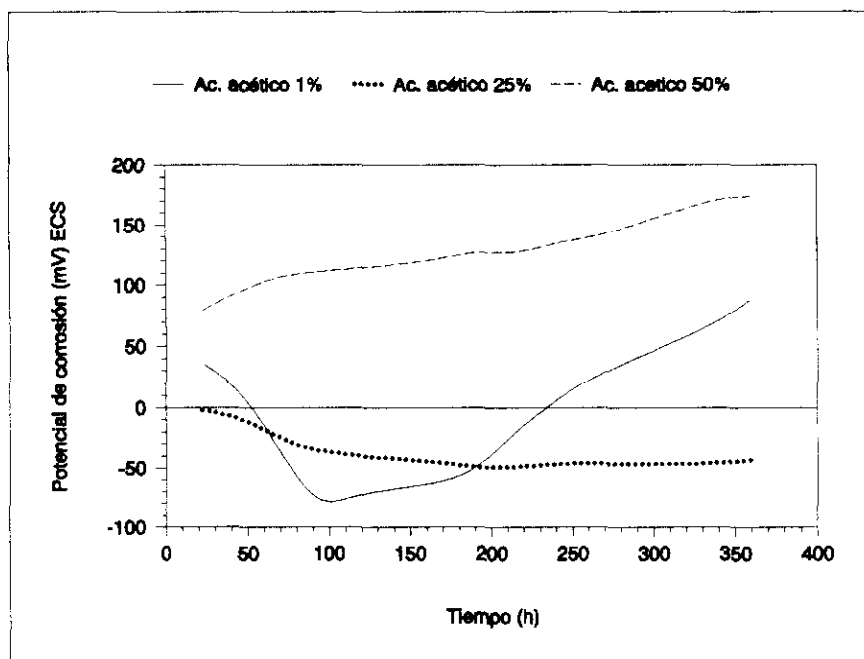


Fig. 77. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

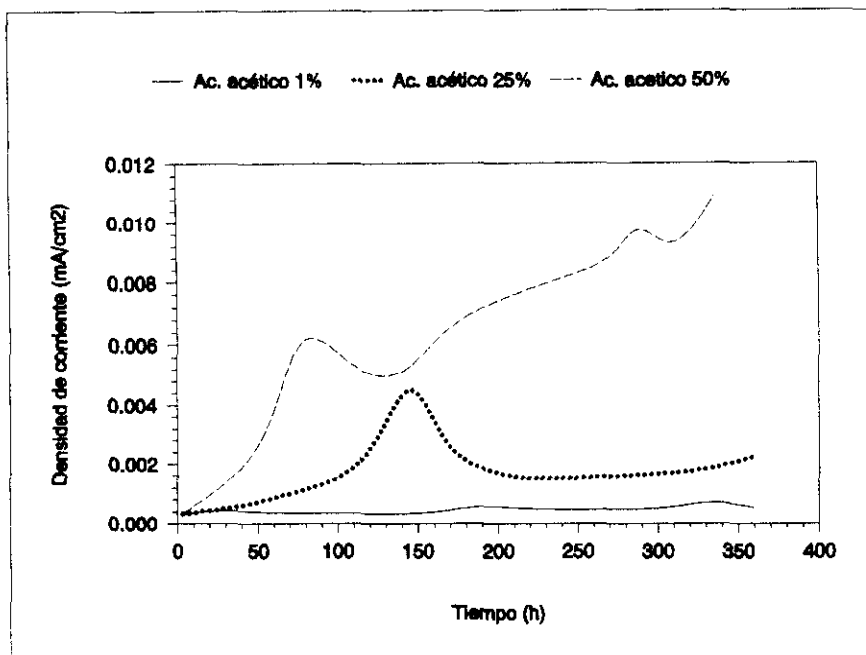


Fig. 78. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

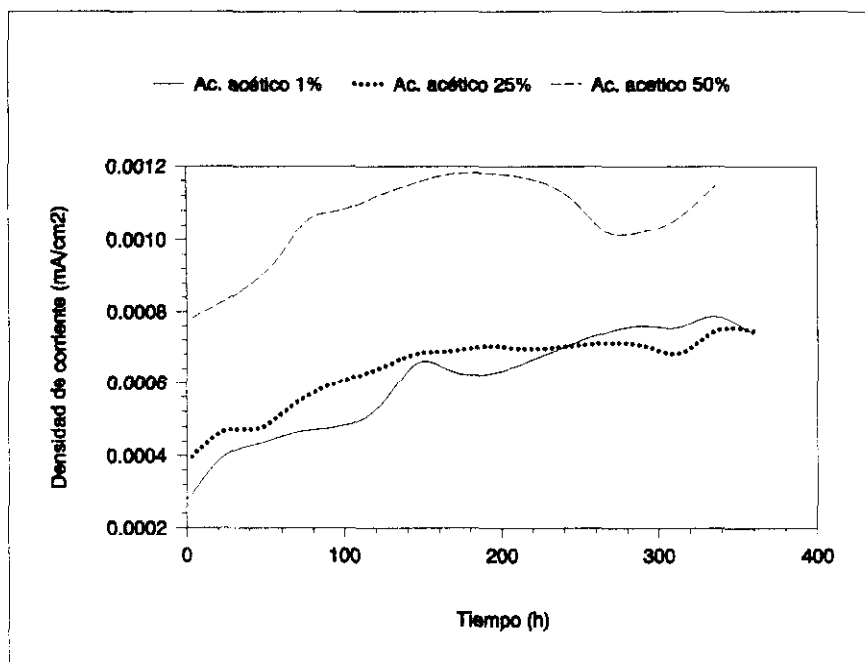


Fig. 79. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

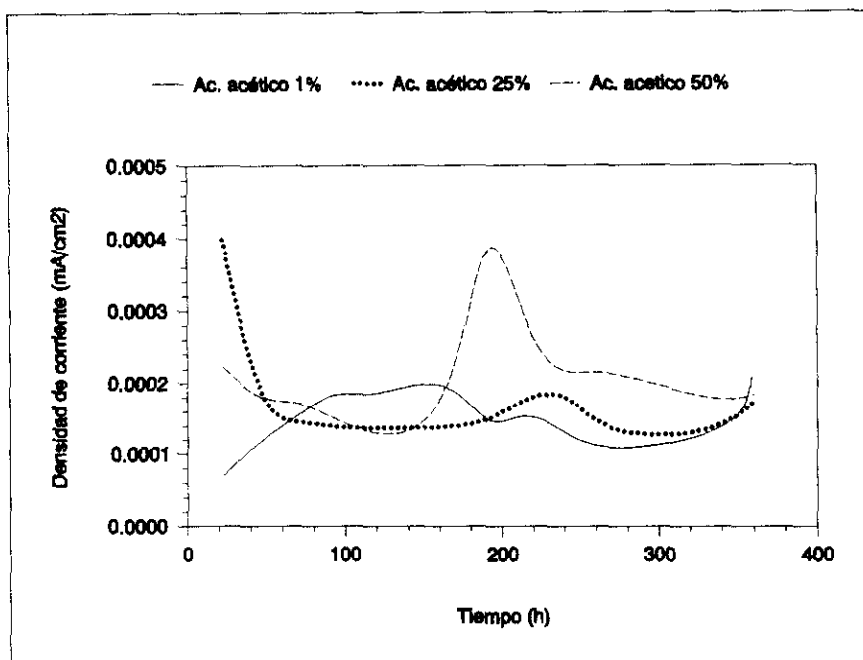


Fig. 80. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

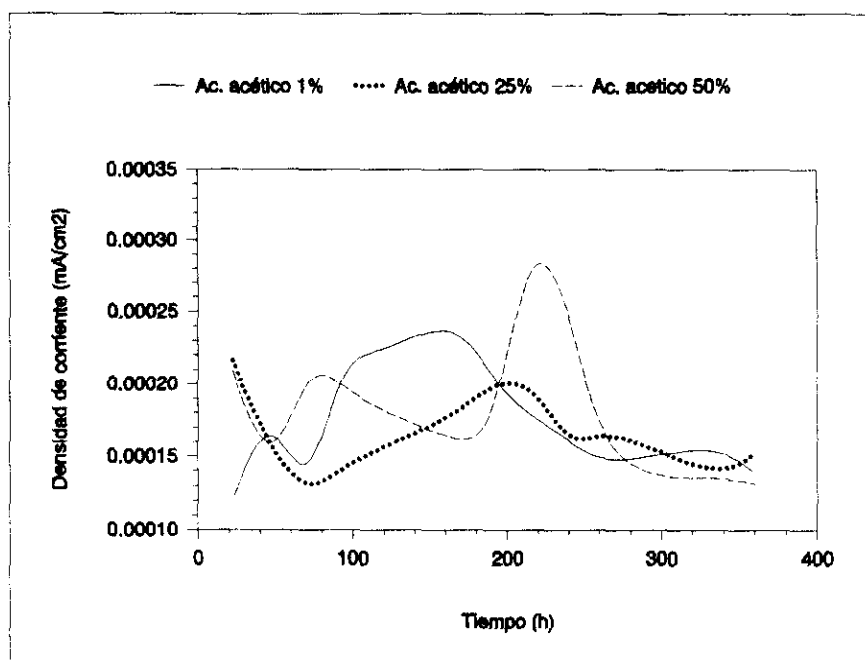


Fig. 81. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

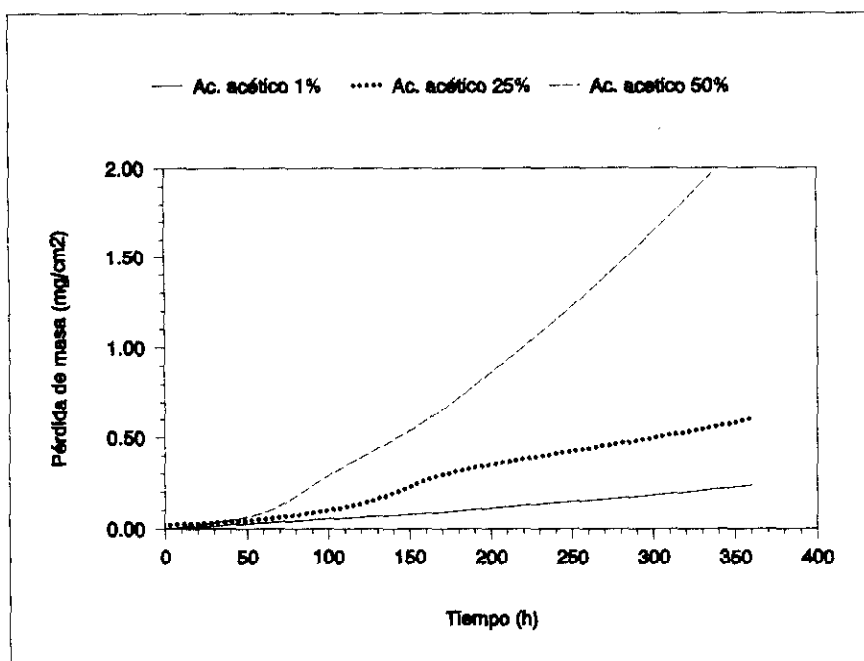


Fig. 82. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

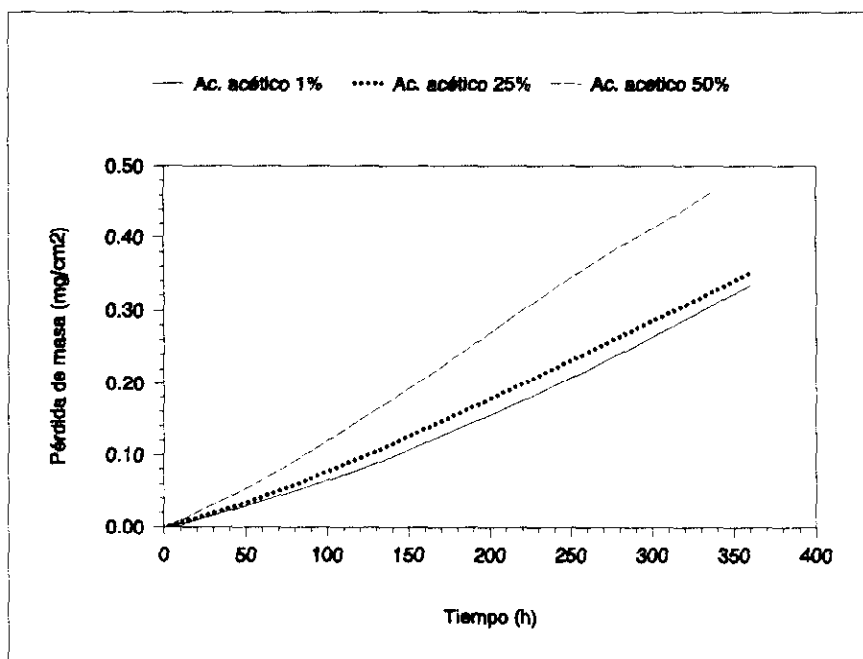


Fig. 83. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

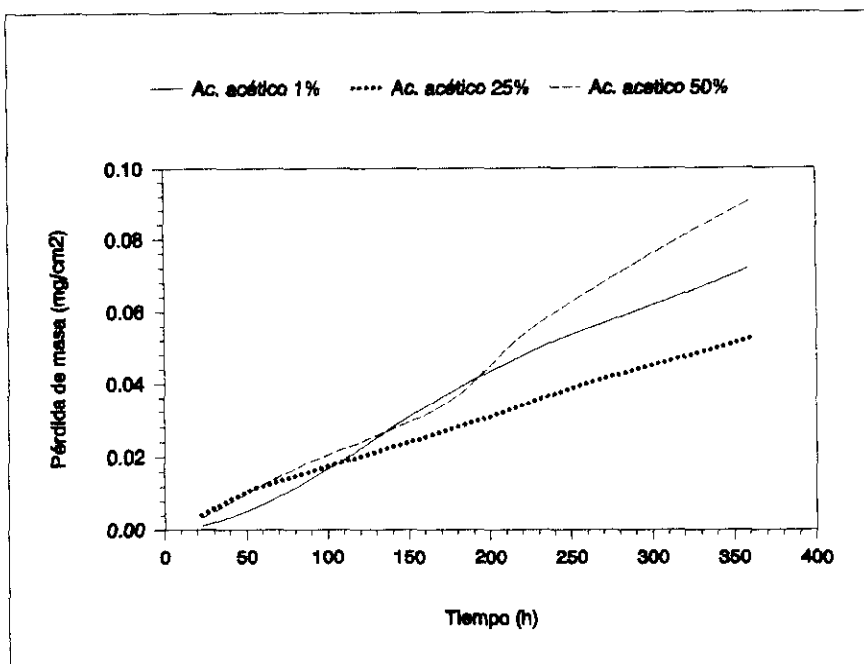


Fig. 84. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

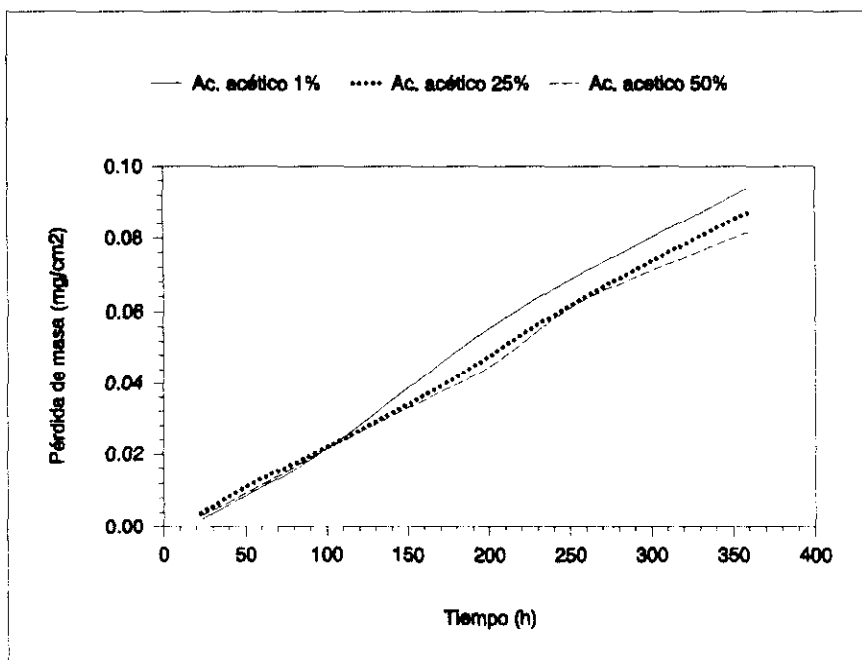


Fig. 85. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

Material	[Ácido] (%)	Elementos (mg/l)				Peq
		Fe	Cr	Ni	Mo	
AISI 304L P/M	1	0,18	< 0,1	< 0,1	-	38,78
	25	11,2	3,0	20	-	25,12
	50	30,7	10,3	6,0	-	25,12
AISI 316L P/M	1	0,13	< 0,1	< 0,1	< 1,0	40,76
	25	2,3	< 1,0	< 1,0	< 1,0	40,76
	50	1,0	1,2	1,1	< 5,5	26,02
AISI 304L	1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-	38,78
	25	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
	50	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
AISI 316L	1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,5	40,76
	25	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76
	50	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76

Tabla XVII. Análisis elemental de los electrolitos después de realizarse los ensayos electroquímicos en ácido acético.

Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

Las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación:

$$v_{\text{corr}} = 0,037 i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M

$$[\text{Acético}] = 1 \% \quad y = 3 \times 10^{-4} t^{1,12} \quad r = 0,9982$$

$$[\text{Acético}] = 25 \% \quad y = -3,6 \times 10^{-2} + 1,9 \times 10^{-3} t \quad r = 0,9859$$

$$[\text{Acético}] = 50 \% \quad y = 1,4 \times 10^{-4} t^{1,64} \quad r = 0,9965$$

AISI 316L P/M

$$[\text{Acético}] = 1 \% \quad y = 2,4 \times 10^{-4} t^{1,22} \quad r = 0,9989$$

$$[\text{Acético}] = 25 \% \quad y = 1,9 \times 10^{-4} t^{1,26} \quad r = 0,9903$$

$$[\text{Acético}] = 50 \% \quad y = 5,6 \times 10^{-4} t^{1,16} \quad r = 0,9999$$

AISI 304L de colada

$$[\text{Acético}] = 1 \% \quad y = 3,6 \times 10^{-3} + 2,2 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9968$$

$$[\text{Acético}] = 25 \% \quad y = 3,3 \times 10^{-3} + 1,4 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9917$$

$$[\text{Acético}] = 50 \% \quad y = 3,3 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9877$$

AISI 316L de colada

$$[\text{Acético}] = 1 \% \quad y = 5,0 \times 10^{-3} + 2,8 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9968$$

$$[\text{Acético}] = 25 \% \quad y = 3,2 \times 10^{-3} + 2,4 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9917$$

$$[\text{Acético}] = 50 \% \quad y = 3,9 \times 10^{-3} + 2,5 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9877$$

Las leyes cinéticas calculadas para los productos pulvimetalúrgicos son de tipo potencial, con pendientes que aumentan al aumentar la temperatura. En el caso de los productos preparados por colada, se obtienen cinéticas lineales, con unas constantes cinéticas muy bajas, que demuestran la buena resistencia a la corrosión de estos aceros en ácido acético a temperatura ambiente.

En la tabla XVIII, se muestran las pérdidas de masa totales calculadas a partir de las ecuaciones cinéticas por métodos electroquímicos.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	0,24	0,0069
	25	0,60	0,017
	50	1,97	0,056
AISI 316L P/M	1	0,33	0,0094
	25	0,35	0,01
	50	0,46	0,013
AISI 304L de colada	1	0,07	0,002
	25	0,05	0,0014
	50	0,09	0,026
AISI 316L de colada	1	0,09	0,026
	25	0,09	0,026
	50	0,08	0,0023

Tabla XVIII. Pérdidas de masa calculadas por métodos electroquímicos para los aceros objeto de estudio en ácido acético.

Para los aceros de colada se obtienen pérdidas de masa semejantes en ambos casos, y siempre inferiores a los aceros pulvimetalúrgicos. En los aceros pulvimetalúrgicos al aumentar la concentración de ácido acético aumenta la velocidad de corrosión, siendo siempre mayor para el AISI 304L P/M con respecto al AISI 316L P/M.

Paralelamente a los ensayos electroquímicos, se llevaron a cabo ensayos gravimétricos de inmersión para determinar la pérdida de masa, y comprobar la fiabilidad de los resultados obtenidos por métodos electroquímicos.

En los aceros preparados por colada, la diferencia en masa entre el estado inicial y final es muy pequeña, encontrándose dentro del límite de detección de la balanza (0,1 mg), debido al buen comportamiento frente a la corrosión en este medio. Por ello, para este tipo de aceros, sólo se han calculado las pérdidas de masa mediante métodos electroquímicos, mucho más sensibles que los métodos gravimétricos, ya que detectan variaciones de densidad de corriente del orden de 10^{-9} amperios.

En la tabla XIX, se comparan las velocidades de corrosión calculadas para los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica, mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa Gravimétrica (g/m ² .h)	Pérdida de masa Electroquímica (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	0,009	0,007
	25	0,23	0,02
	50	0,34	0,06
AISI 316L P/M	1	0,003	0,009
	25	0,004	0,01
	50	0,005	0,01

Tabla XIX. Resultados comparativos de pérdida de masa obtenidos mediante métodos electroquímicos y gravimétricos.

En general, existe una buena correlación entre las velocidades de corrosión calculadas por métodos gravimétricos y electroquímicos. Las mayores divergencias surgen cuando la velocidad de corrosión es elevada, siendo entonces mayor la obtenida por métodos gravimétricos. Este hecho puede ser debido a la porosidad de los productos pulvimetalúrgicos. La superficie específica es mucho mayor en las muestras para ensayos gravimétricos (del orden de 3 veces mayor), y como el ataque progresa a través de los poros, este puede ser uno de los motivos de diferencia entre las dos magnitudes.

En todos los casos, la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de ácido, tanto en los datos electroquímicos como en los gravimétricos.

Según los valores de pérdida de masa (inferiores a $0,1 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$), estos aceros serían perfectamente utilizables en las condiciones de ensayo estudiadas, con la excepción del AISI 304L P/M a concentraciones del 25 y 50% en peso de ácido acético [185].

4.3.1.2. Ácido fórmico.

A continuación se muestran los resultados de variación de potencial, densidad de corriente y pérdida de masa en función del tiempo de exposición, considerando la influencia de la concentración de ácido, para los aceros pulvimetalúrgicos y preparados por colada.

En las figuras 86-89, se muestra la variación del potencial de corrosión en función del tiempo. Mientras que en los aceros pulvimetalúrgicos los potenciales se mantienen siempre negativos, en los aceros de colada el potencial es estable y positivo, lo que demuestra que se encuentran en estado pasivo.

Las figuras 90-93 muestran la variación de densidad de corriente en función del tiempo. Se pone de manifiesto que la densidad de corriente aumenta siempre con la concentración de ácido. Este aumento es más acusado para los productos pulvimetalúrgicos. La densidad de corriente para los productos de colada es del orden de 20 menor que para los productos pulvimetalúrgicos.

En las figuras 94-95, se muestra la velocidad de corrosión expresada en forma de pérdida de masa con relación al tiempo, poniéndose de manifiesto que el acero AISI 316L P/M tiene una mayor resistencia a la corrosión en este medio que el AISI 304L P/M, pero siempre inferior a los aceros obtenidos por colada. La pérdida de masa es similar en los dos aceros de colada, y del orden de 20 veces menor con relación al AISI 304L P/M.

Los resultados de los análisis por Espectrometría de Absorción Atómica de los elementos disueltos en los electrolitos se reflejan en la tabla XX.

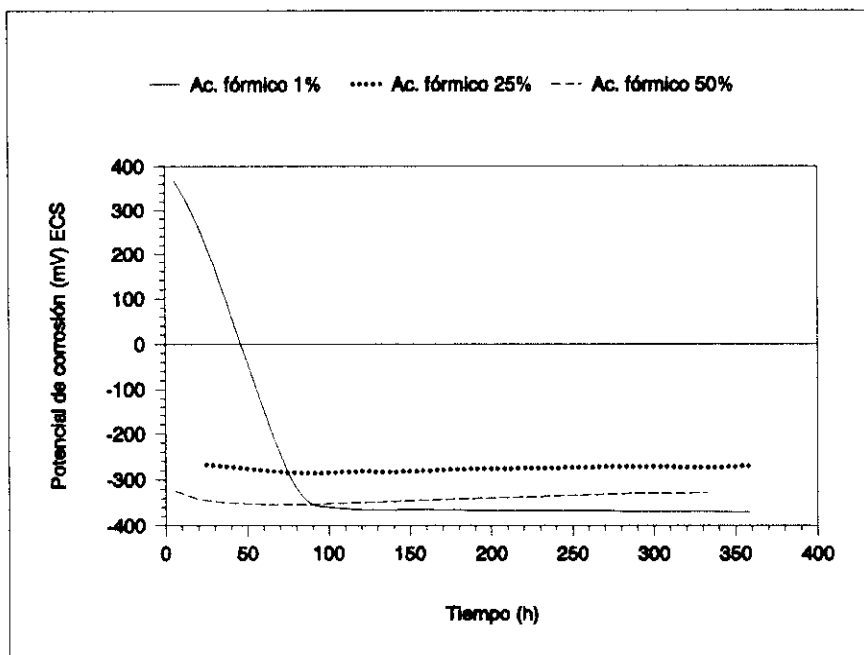


Fig. 86. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

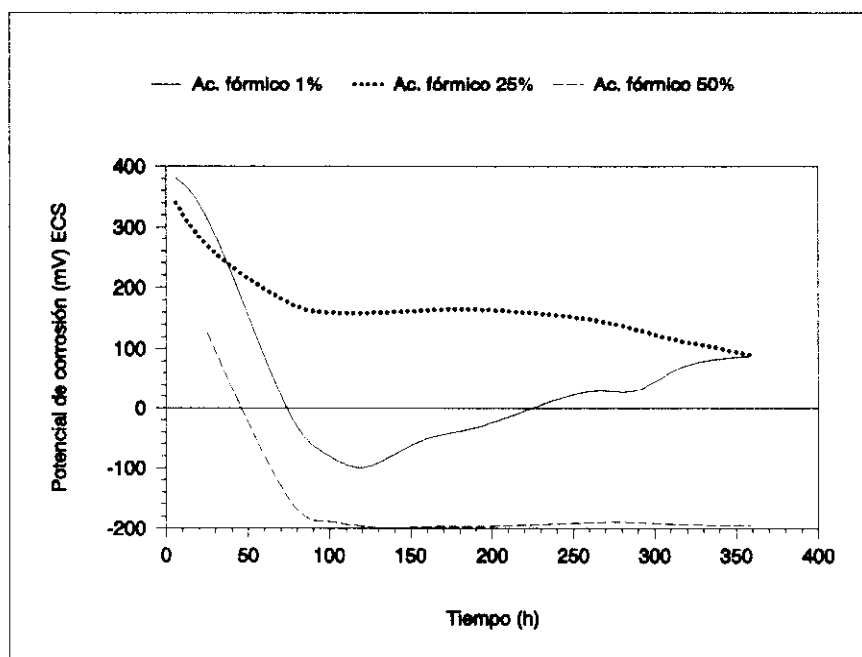


Fig. 87. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

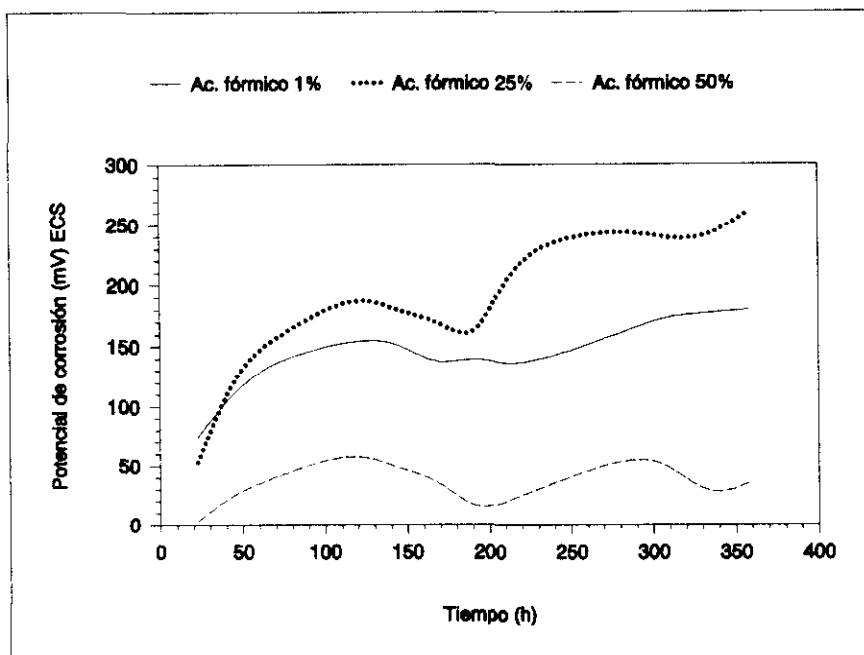


Fig. 88. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

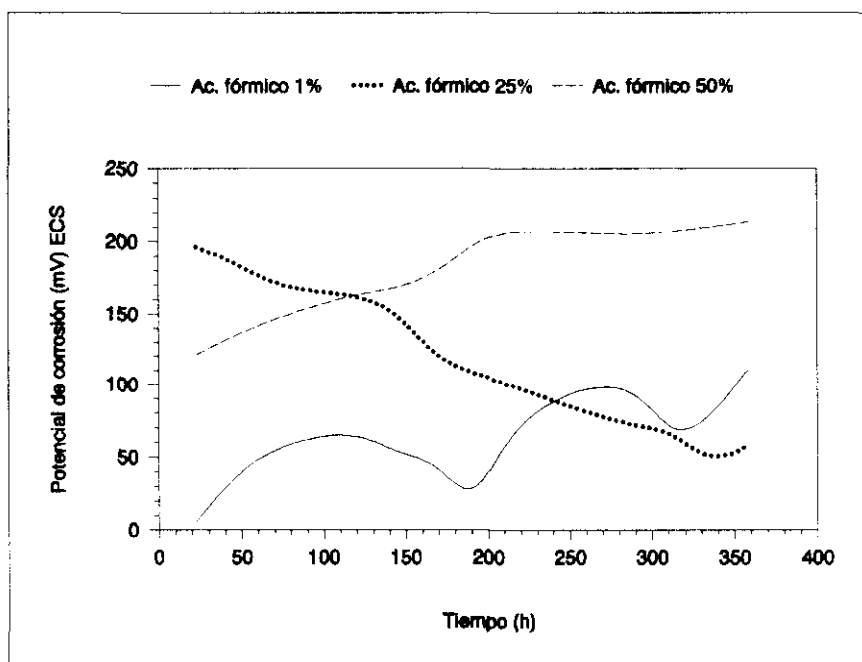


Fig. 89. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

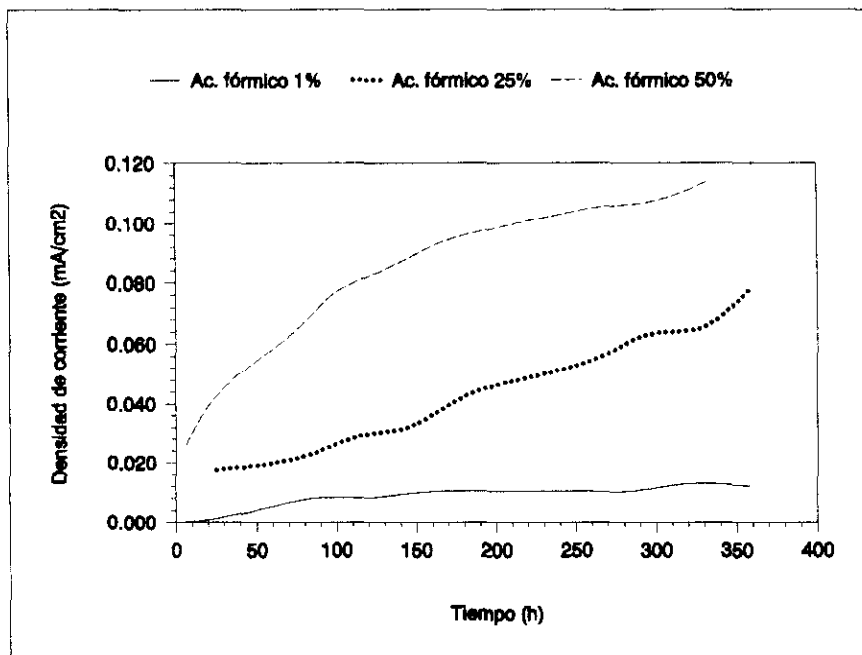


Fig. 90. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

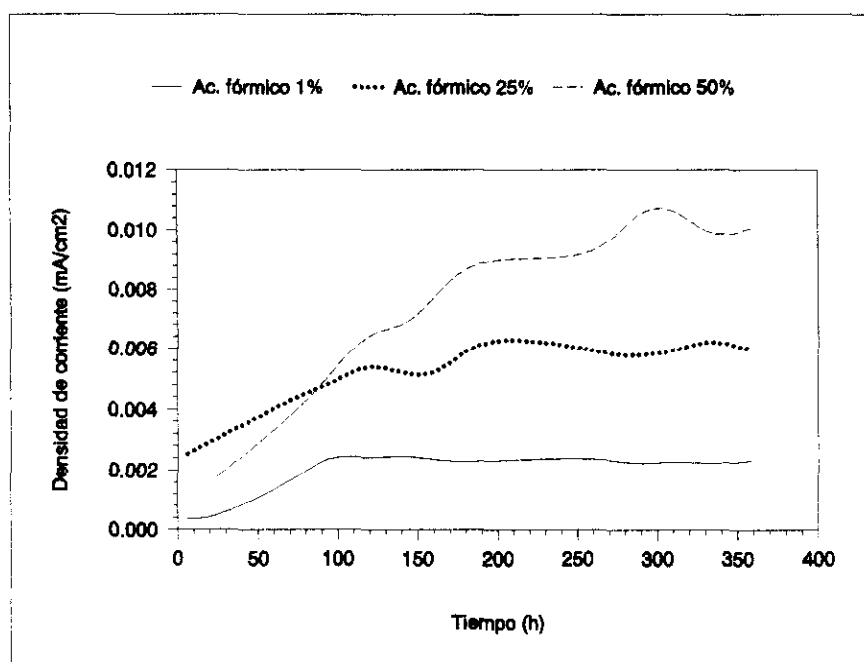


Fig. 91. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

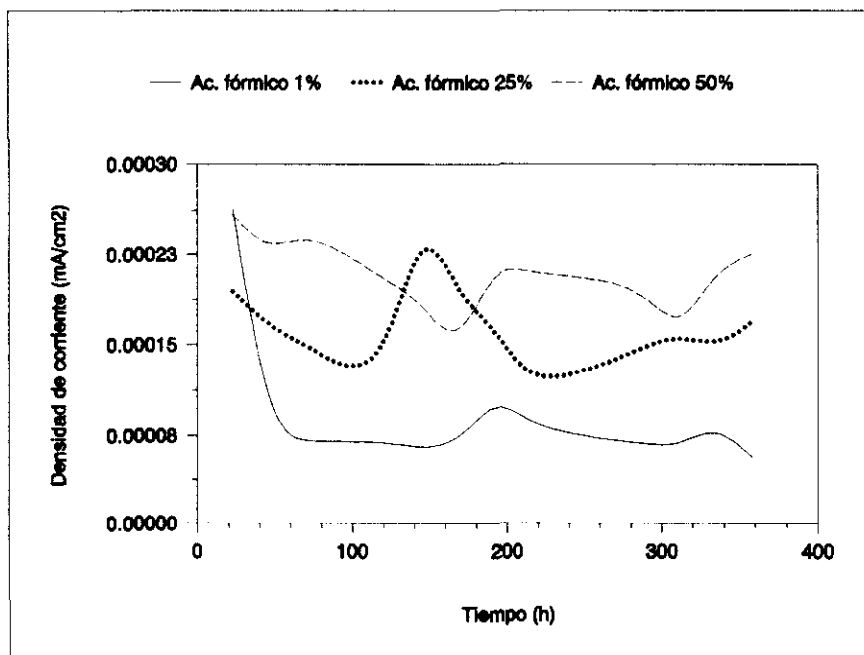


Fig. 92. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

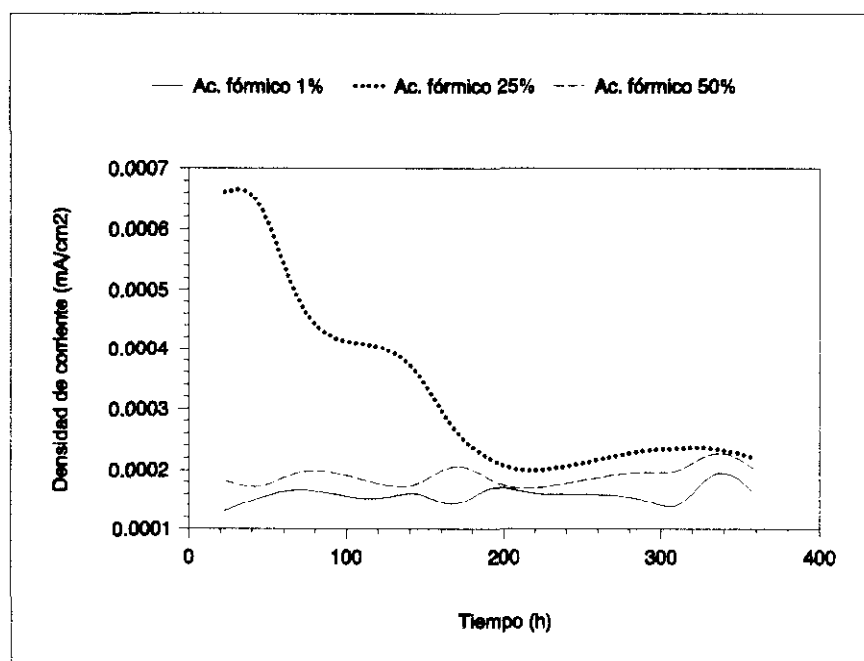


Fig. 93. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

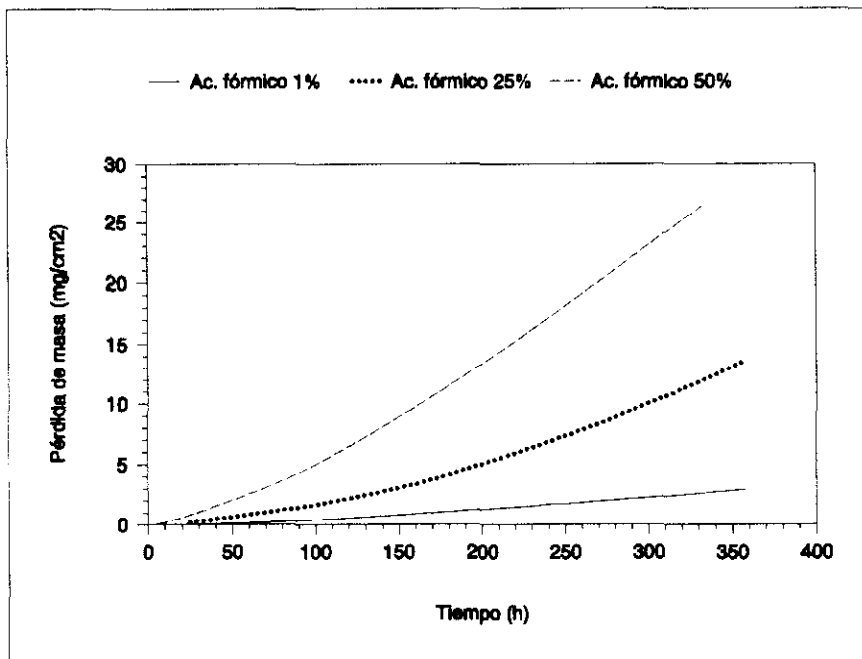


Fig. 94. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

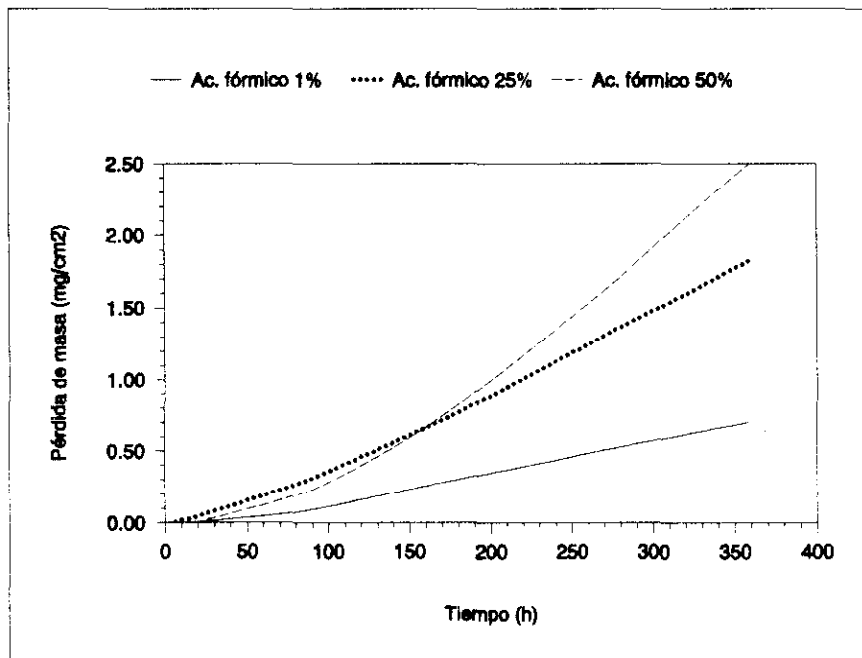


Fig. 95. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

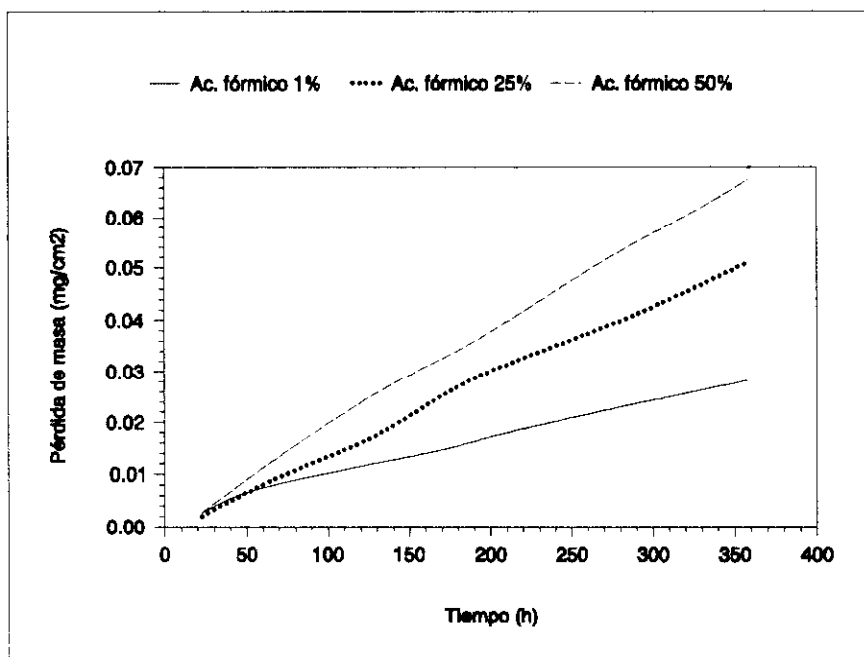


Fig. 96. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

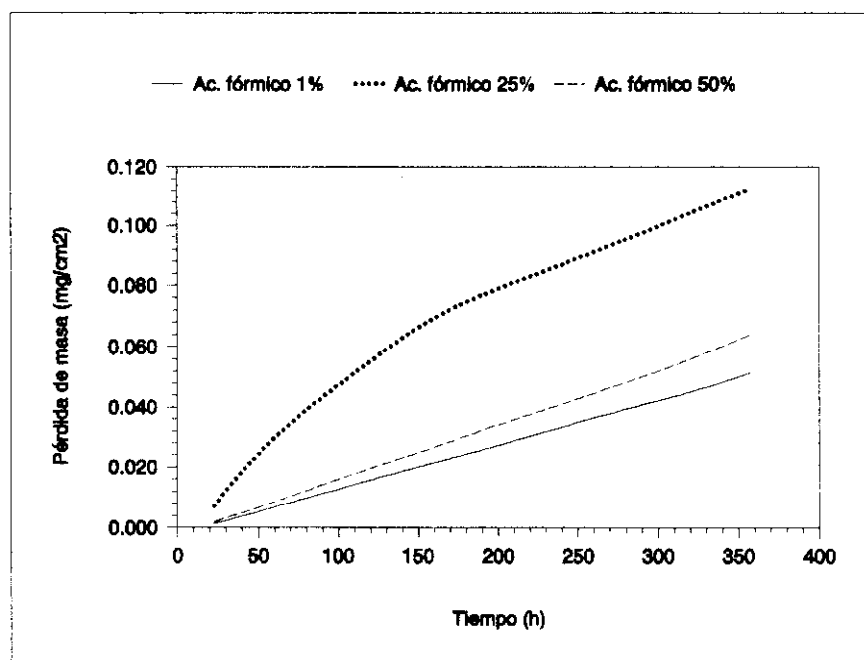


Fig. 97. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

Material	[Ácido] (%)	Elementos (mg/l)				Peq
		Fe	Cr	Ni	Mo	
AISI 304L P/M	1	50,0	12,2	8,2	-	25,12
	25	195	48,0	31,7	-	25,12
	50	375	90,5	64,0	-	25,12
AISI 316L P/M	1	1,3	0,13	1,0	< 0,5	26,02
	25	7,3	1,9	1,5	< 5,0	26,02
	50	25,5	6,1	5,4	< 5,0	26,02
AISI 304L	1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-	38,78
	25	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
	50	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
AISI 316L	1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,5	40,76
	25	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76
	50	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76

Tabla XX. Análisis elemental de los electrolitos después de realizarse los ensayos electroquímicos en ácido fórmico.

Se observa una gran diferencia entre los productos pulvimetalúrgicos y los de colada. Al aumentar la concentración de ácido fórmico aumenta la concentración de iones en disolución de los aceros pulvimetalúrgicos. También se comprueba la mayor resistencia del AISI 316L P/M con respecto al AISI 304L P/M. Este fenómeno está de acuerdo con las velocidades de corrosión calculadas mediante técnicas electroquímicas.

Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

Las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación :

$$v_{\text{corr}} = 0,037 i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M

$$[\text{Fórmico}] = 1 \% \quad y = 2,7 \times 10^{-5} t^{2,01} \quad r = 0,9949$$

$$[\text{Fórmico}] = 25 \% \quad y = -1,79 + 0,042 t \quad r = 0,9847$$

$$[\text{Fórmico}] = 50 \% \quad y = 5,8 \times 10^{-3} t^{1,46} \quad r = 0,9993$$

AISI 316L P/M

$$[\text{Fórmico}] = 1 \% \quad y = 7,75 \times 10^{-5} t^{1,57} \quad r = 0,9985$$

$$[\text{Fórmico}] = 25 \% \quad y = 8,2 \times 10^{-4} t^{1,32} \quad r = 0,9996$$

$$[\text{Fórmico}] = 50 \% \quad y = 7,46 \times 10^{-5} t^{1,78} \quad r = 0,9996$$

AISI 304L de colada

$$[\text{Fórmico}] = 1 \% \quad y = -1,6 \times 10^{-3} + 1,9 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9841$$

$$[\text{Fórmico}] = 25 \% \quad y = 2 \times 10^{-3} + 7,2 \times 10^{-5} t \quad r = 0,9817$$

$$[\text{Fórmico}] = 50 \% \quad y = 1,3 \times 10^{-3} + 1,4 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9876$$

AISI 316L de colada

$$[\text{Fórmico}] = 1 \% \quad y = -2,1 \times 10^{-3} + 1,5 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9827$$

$$[\text{Fórmico}] = 25 \% \quad y = 1,3 \times 10^{-2} + 2,9 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9802$$

$$[\text{Fórmico}] = 50 \% \quad y = -1,2 \times 10^{-3} + 1,7 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9838$$

En general, para los productos de colada las leyes cinéticas son de tipo lineal con pendientes pequeñas, debido a que estos aceros son bastante resistentes en este medio a temperatura ambiente.

Para los productos pulvimetalúrgicos, se obtienen leyes lineales y potenciales, con pendientes mayores que para los productos de colada.

La tabla XXI muestra las pérdidas de masa totales obtenidas para los aceros ensayados, calculadas a partir de métodos electroquímicos, en ácido fórmico a las diferentes concentraciones.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	2,95	0,08
	25	13,7	0,39
	50	29,0	0,83
AISI 316L P/M	1	0,70	0,02
	25	1,83	0,05
	50	2,50	0,07
AISI 304L de colada	1	0,07	0,002
	25	0,03	0,0009
	50	0,05	0,001
AISI 316L de colada	1	0,05	0,001
	25	0,11	0,003
	50	0,06	0,002

Tabla XXI. Pérdidas de masa obtenidas en ácido fórmico, calculadas mediante métodos electroquímicos.

Las mayores pérdidas de masa se obtienen para el acero AISI 304L P/M. Para los aceros de colada la magnitud es semejante en los dos tipos de aceros.

En la tabla XXII, se comparan las velocidades de corrosión calculadas para los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica, mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos, ya que en el caso de los aceros preparados por colada, las pérdidas de masa son inapreciables en la balanza.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa Gravimétrica (g/m ² .h)	Pérdida de masa Electroquímica (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	0,23	0,08
	25	1,24	0,39
	50	1,58	0,83
AISI 316L P/M	1	0,003	0,02
	25	0,003	0,05
	50	0,007	0,07

Tabla XXII. Resultados comparativos de pérdida de masa obtenidos mediante métodos electroquímicos y gravimétricos en ácido fórmico.

Teniendo en cuenta estos valores, el acero AISI 304L P/M tiene limitada su resistencia a la corrosión en ácido fórmico al 1% y no debe utilizarse a concentraciones de 25 y 50% a temperatura ambiente. Los restantes aceros estudiados pueden ser utilizados en todas las concentraciones ensayadas.

4.3.1.3. Ácido láctico.

Se ensayaron las muestras de AISI 304L y 316L obtenidos por pulvimetalurgia y por colada, en ácido láctico a temperatura ambiente durante 350 horas, a concentraciones de 1, 25 y 50 % en peso. Se estudió la influencia de la concentración de ácido en la velocidad de corrosión, mediante medidas de variación de potencial, densidad de corriente y pérdida de masa.

En las figuras 98-101, se muestra la variación del potencial en función del tiempo para los distintos tipos de materiales ensayados. El potencial del acero AISI 304L P/M disminuye con el tiempo hacia potenciales cada vez más negativos, mostrándose activo a lo largo del ensayo. El acero AISI 316L P/M se muestra pasivo, con potencial estable a concentraciones de ácido láctico del 1 y 25 %. Al aumentar la concentración al 50 %, este acero se muestra activo durante todo el ensayo, disminuyendo el potencial con el tiempo. Los aceros preparados por colada se muestran pasivos en todas las condiciones de ensayo. Probablemente el hecho de que los productos pulvimetalúrgicos muestren actividad en estos medios, a pesar de tener la misma composición química que los productos de colada, puede ser debido a varios factores:

- Falta de pasividad en las regiones de contacto que no han completado el proceso de soldadura por difusión en estado sólido durante la sinterización.
- Aumento local de la concentración de ácido en las zonas de resquicio, lo que daría lugar a la disolución local de la capa pasiva.
- Disminución apreciable de la presión parcial de oxígeno en los resquicios, lo que impide la formación o regeneración de las capas pasivas en esas regiones.

En las figuras 95-98, se representa la variación de densidad de corriente en función del tiempo para los distintos tipos de aceros. Se observa como aumenta con la concentración de ácido, pero en menor proporción que en los medios anteriores (ácido acético y ácido fórmico). Nuevamente se pone de manifiesto que los aceros exentos de porosidad presentan una velocidad de corrosión prácticamente nula.

En las figuras 99-102, se muestra la variación de la pérdida de masa en función del tiempo tanto para los aceros preparados por pulvimetalurgia como para los preparados por colada, encontrándose velocidades de corrosión de magnitud semejante para los distintos tipos de aceros. Se observa que el acero AISI 316L resiste mejor a la corrosión en este medio que el AISI 304L, tanto en los materiales de colada como en los pulvimetalúrgicos. Así mismo, la diferencia entre la velocidad de corrosión del acero AISI 304L P/M con respecto al AISI 316L P/M es menos acusada que en los medios anteriormente descritos.

Los resultados de los análisis, por Espectrometría de Absorción Atómica, de los elementos disueltos en los electrolitos, al finalizar los ensayos electroquímicos en ácido láctico, se reflejan en la tabla XXIII.

Material	[Ácido] (%)	Elementos (mg/l)				Peq
		Fe	Cr	Ni	Mo	
AISI 304L P/M	1	2,2	0,40	8,2	-	25,12
	25	13,0	3,8	2,8	-	25,12
	50	18,0	4,4	31,7	-	25,12
AISI 316L P/M	1	0,20	0,13	1,0	< 0,5	26,02
	25	1,8	1,9	1,5	< 5,0	26,02
	50	< 1,0	1,0	1,4	< 5,0	26,02
AISI 304L	1	0,2	< 0,2	< 0,2	-	38,78
	25	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
	50	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
AISI 316L	1	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,5	40,76
	25	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76
	50	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76

Tabla XXIII. Análisis elemental de los electrolitos después de realizarse los ensayos electroquímicos en ácido láctico.

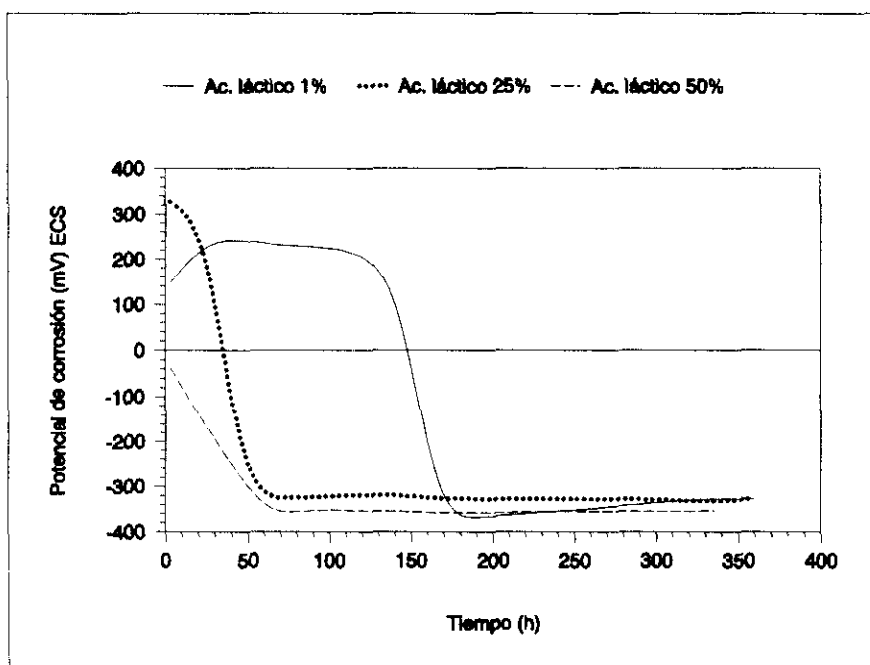


Fig. 98. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

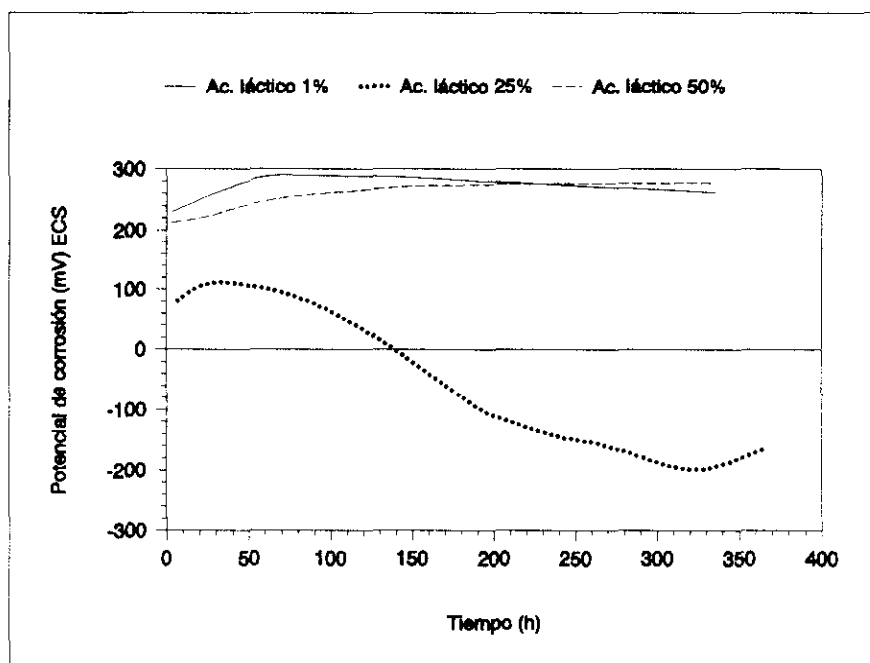


Fig. 99. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

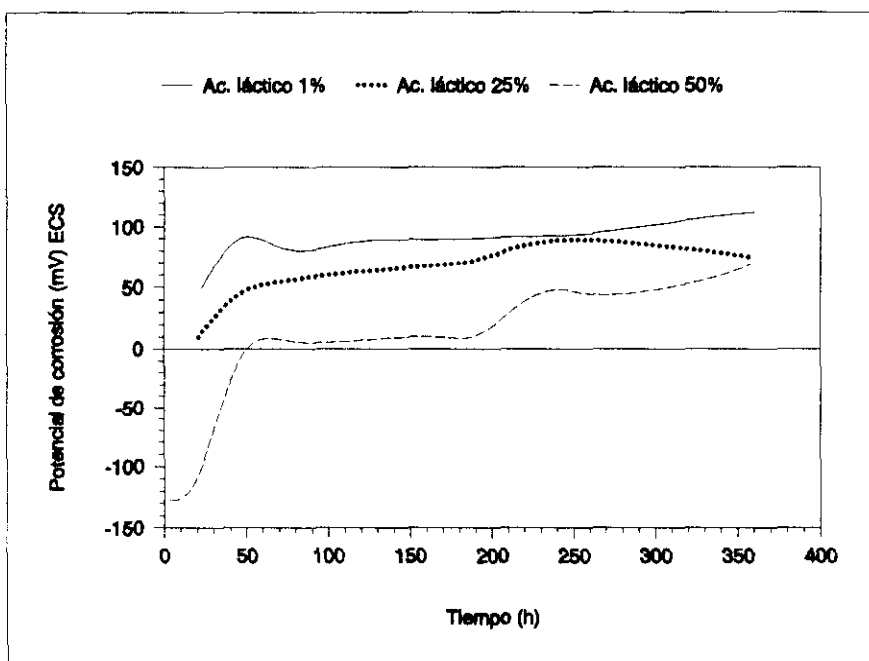


Fig. 100. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

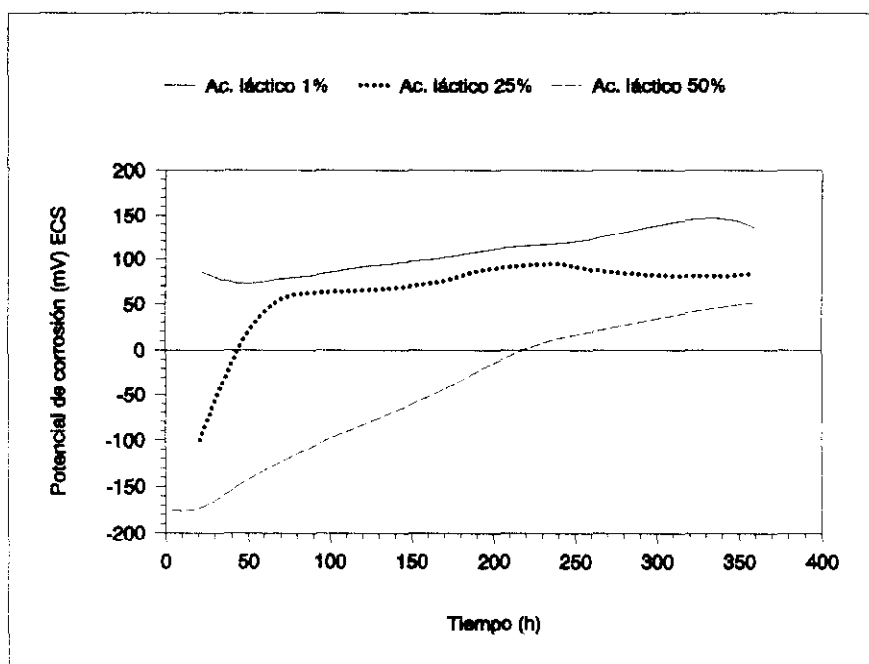


Fig. 101. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

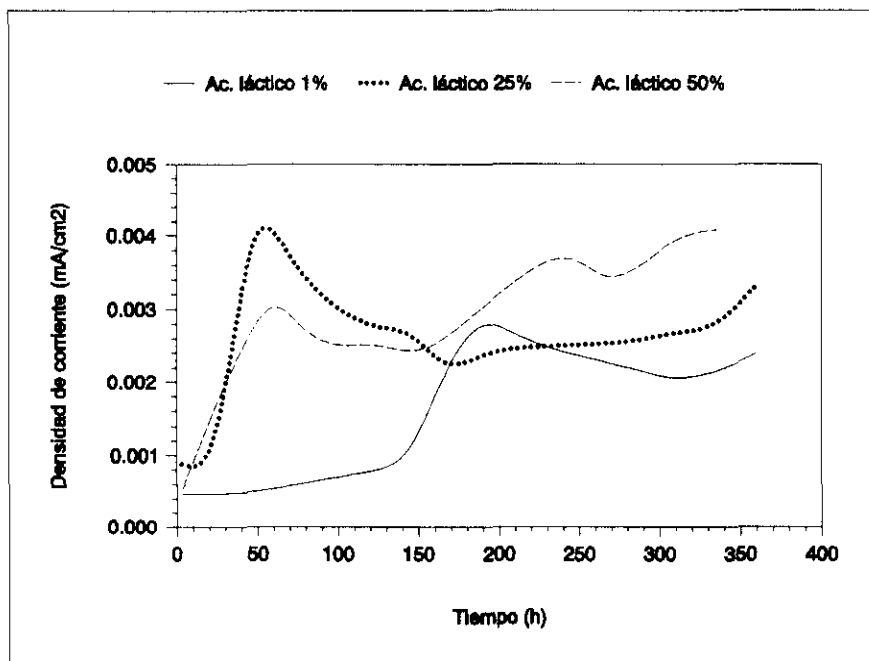


Fig. 102. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

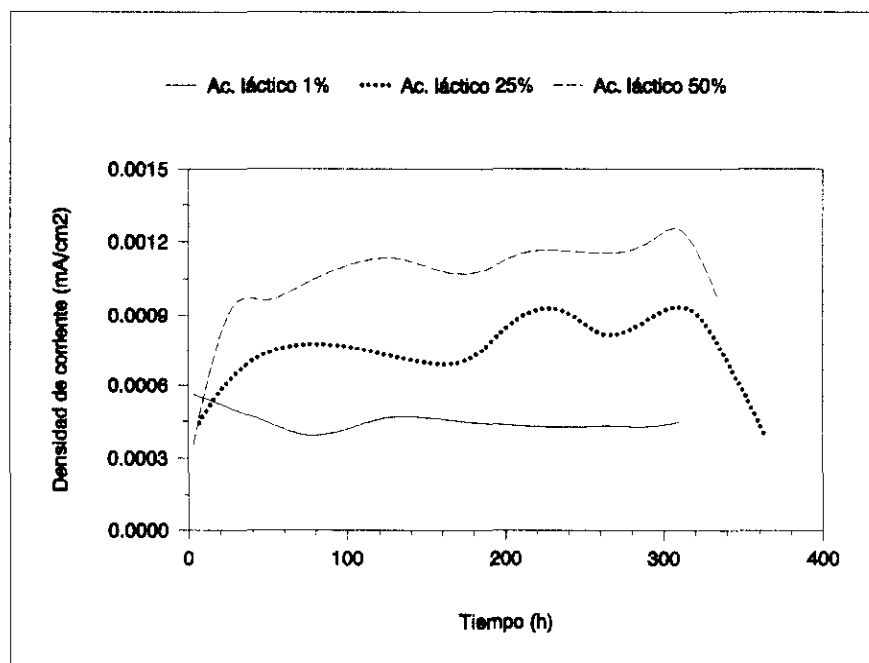


Fig. 103. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

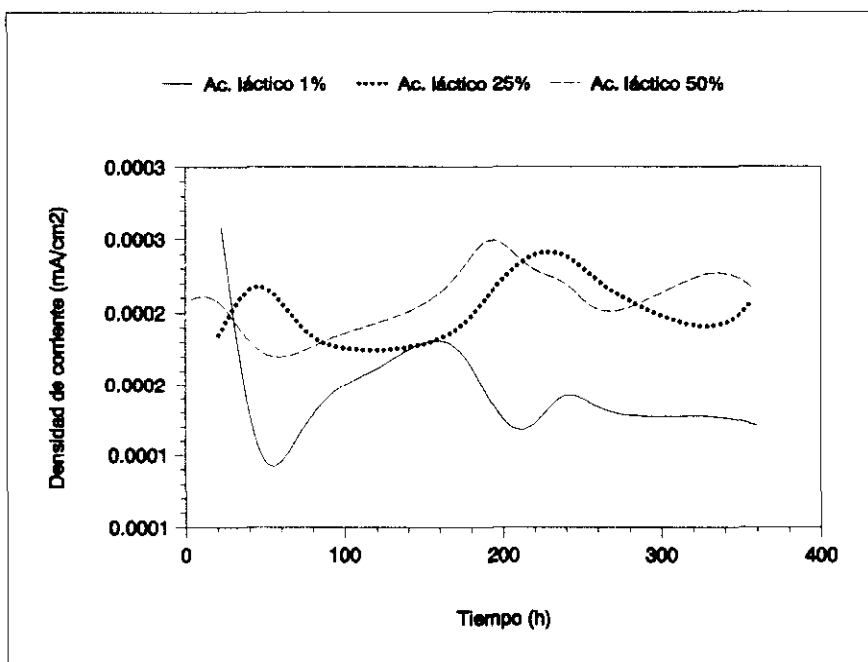


Fig. 104. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

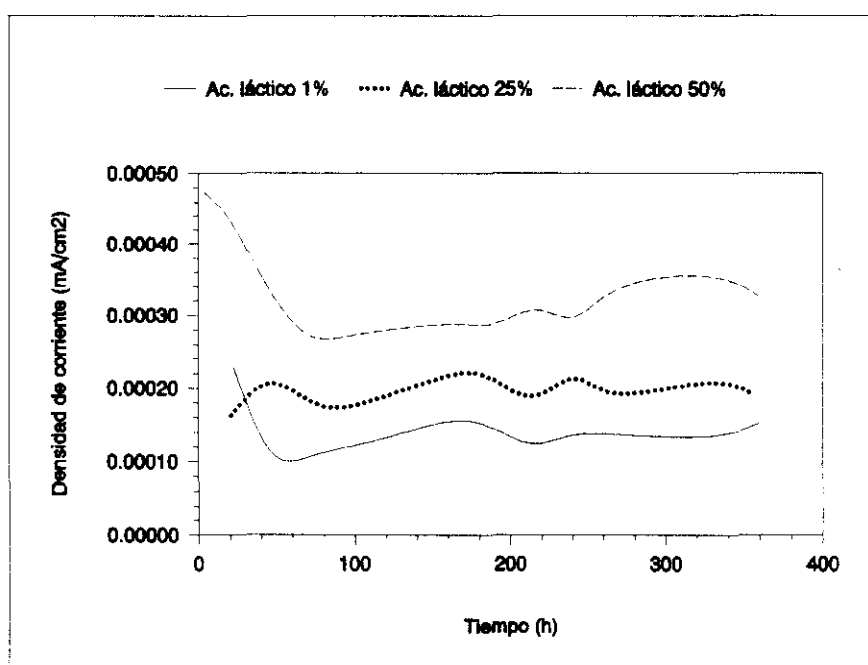


Fig. 105. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

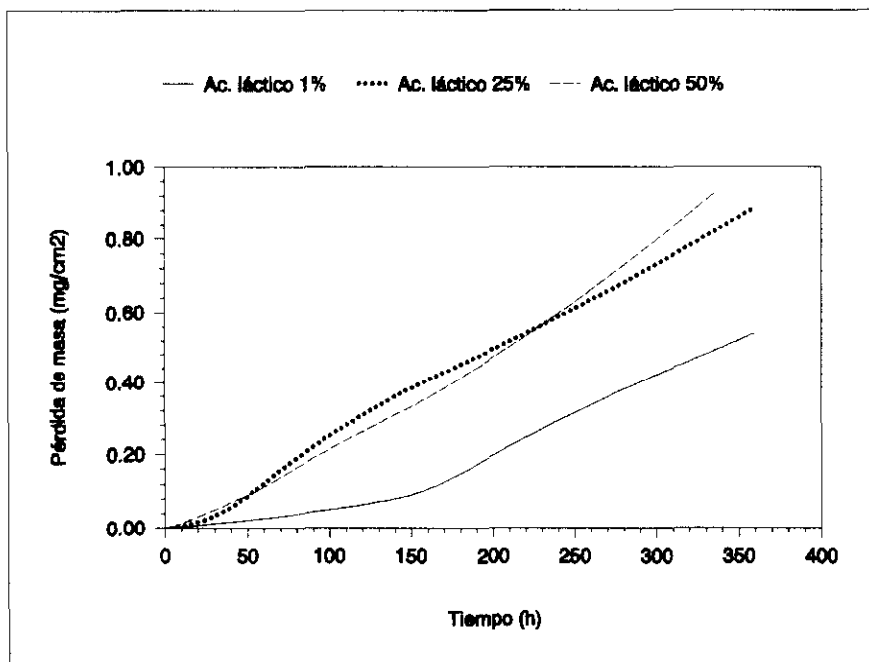


Fig. 106. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

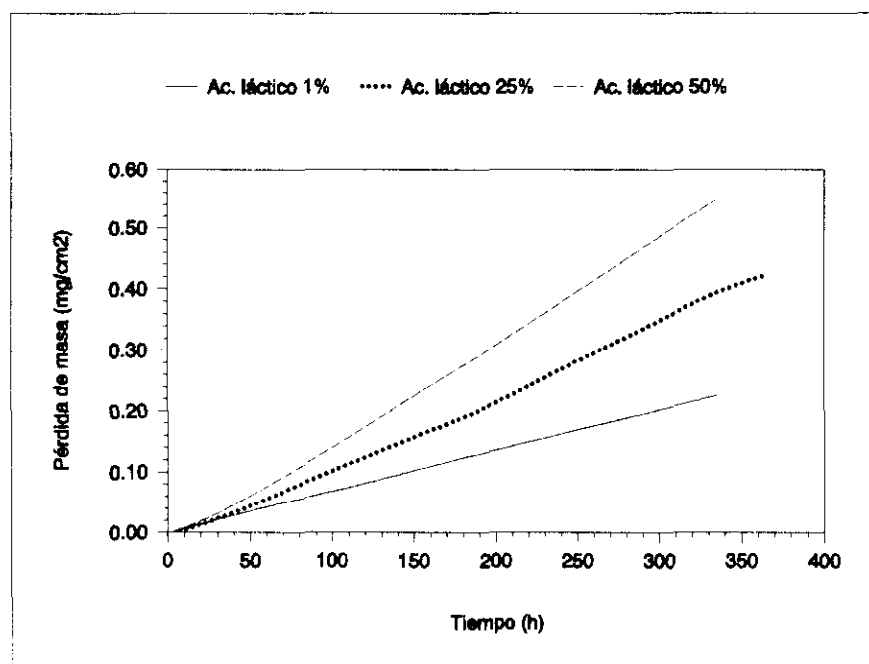


Fig. 107. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

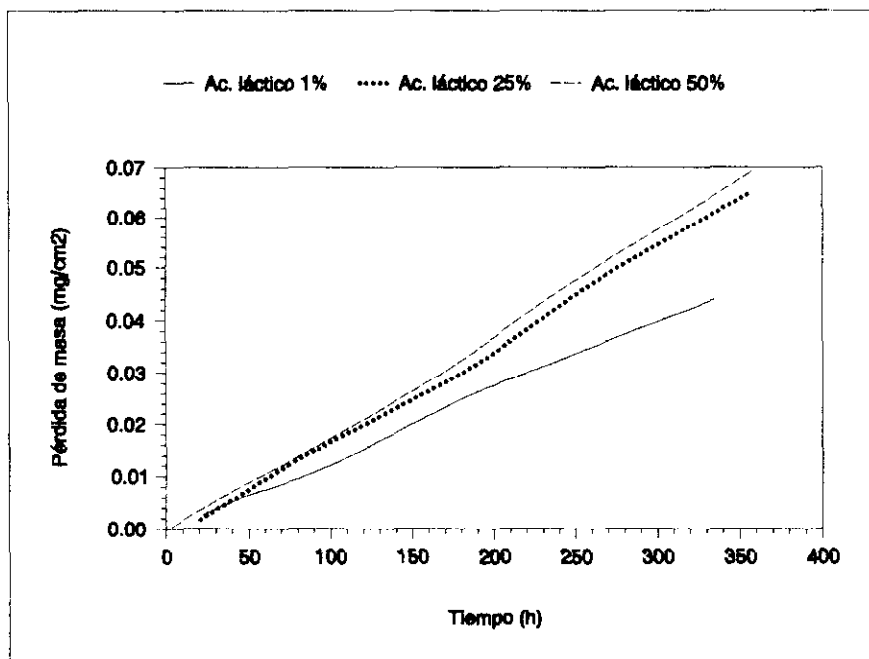


Fig. 108. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

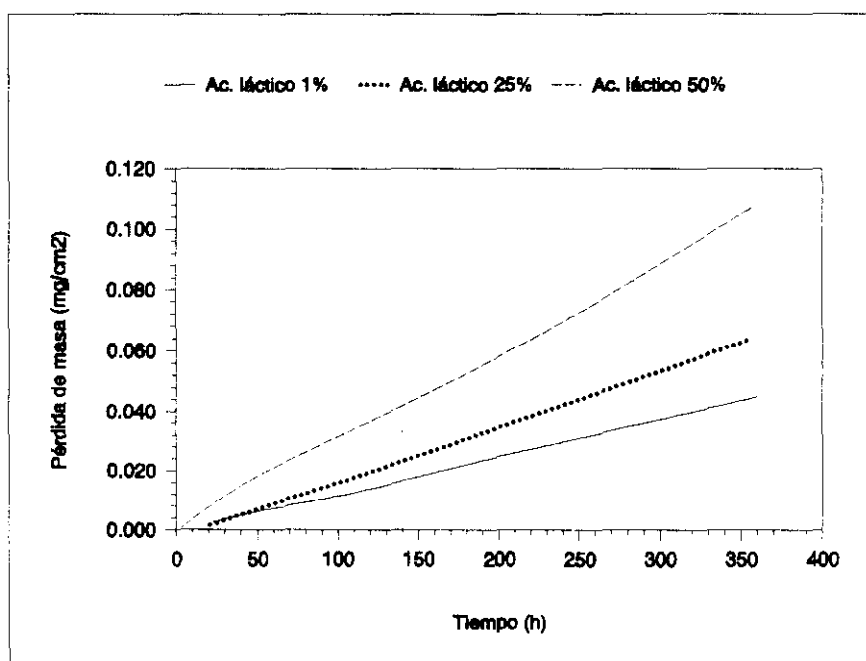


Fig. 109. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

Con estos datos se comprueba también que el AISI 304L tiene menor resistencia a la corrosión en este medio que el AISI 316L para los aceros pulvimetalúrgicos, en concordancia con los datos obtenidos por técnicas electroquímicas.

Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

Las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación :

$$v_{\text{corr}} = 0,037i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M

	$y = 2,6 \times 10^{-4} t^{1,14}; \quad t < 165 \text{ h}$	$r = 0,9976$
[Láctico] = 1 %		

	$y = -0,25 + 2,2 \times 10^{-3} t; \quad t > 165 \text{ h}$	$r = 0,9990$
--	---	--------------

[Láctico] = 25 %	$y = -0,01 + 2,5 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9985$
------------------	------------------------------------	--------------

[Láctico] = 50 %	$y = -0,06 + 2,8 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9959$
------------------	------------------------------------	--------------

AISI 316L P/M

[Láctico] = 1 %	$y = 1,17 \times 10^{-3} + 6,7 \times 10^{-4} t$	$r = 0,9992$
-----------------	--	--------------

[Láctico] = 25 %	$y = -0,02 + 1,2 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9982$
------------------	------------------------------------	--------------

[Láctico] = 50 %	$y = -0,02 + 1,6 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9992$
------------------	------------------------------------	--------------

AISI 304L de colada

$$[\text{Láctico}] = 1 \% \quad y = 8,5 \times 10^{-4} + 1,4 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9874$$

$$[\text{Láctico}] = 25 \% \quad y = -2,5 \times 10^{-3} + 1,7 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9963$$

$$[\text{Láctico}] = 50 \% \quad y = -1,5 \times 10^{-3} + 1,9 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9846$$

AISI 316L de colada

$$[\text{Láctico}] = 1 \% \quad y = 3,6 \times 10^{-4} + 1,2 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9879$$

$$[\text{Láctico}] = 25 \% \quad y = -2,6 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9896$$

$$[\text{Láctico}] = 50 \% \quad y = 1,7 \times 10^{-3} + 2,9 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9930$$

En ácido láctico las leyes cinéticas encontradas, son de tipo lineal para todos los aceros estudiados, con constantes cinéticas que aumentan al aumentar la temperatura, y ligeramente superiores para los aceros pulvimetalúrgicos con relación a los de colada.

En la tabla XXIV, se muestran los resultados calculados de pérdida de masa mediante ensayos electroquímicos, para los aceros AISI 304L y AISI 316L preparados por colada y por pulvimetalurgia. Las velocidades de corrosión de los aceros pulvimetalúrgicos son del orden de diez veces superiores a las obtenidas para los aceros de colada. Para el acero AISI 304L P/M se obtienen las mayores pérdidas de masa, doble que las calculadas para el AISI 316L P/M.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	0,54	0,015
	25	0,89	0,025
	50	0,93	0,027
AISI 316L P/M	1	0,23	0,007
	25	0,42	0,012
	50	0,58	0,017
AISI 304L de colada	1	0,05	0,001
	25	0,06	0,001
	50	0,07	0,002
AISI 316L de colada	1	0,04	0,001
	25	0,06	0,002
	50	0,11	0,003

Tabla XXIV. Pérdidas de masa calculadas por métodos electroquímicos en ácido láctico.

En la tabla XXV, se comparan las velocidades de corrosión calculadas para los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica, mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos, ya que debido a la alta resistencia a la corrosión en ácido láctico de los aceros preparados por colada, las pérdidas de masa son inapreciables en la balanza.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa Gravimétrica (g/m ² .h)	Pérdida de masa Electroquímica (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	0,04	0,015
	25	0,16	0,025
	50	0,25	0,027
AISI 316L P/M	1	0,002	0,007
	25	0,01	0,012
	50	0,04	0,017

Tabla XXV. Resultados comparativos de pérdida de masa obtenidos mediante métodos electroquímicos y gravimétricos en ácido láctico.

Teniendo en cuenta estos valores, el acero AISI 304L P/M tiene limitada su resistencia a la corrosión en ácido láctico al 25 y 50% y su utilización debe ser evaluada en cada caso. Los restantes aceros estudiados pueden ser utilizados en todas las concentraciones ensayadas.

4.3.1.4. Ácido oxálico.

Se ensayaron las muestras de AISI 304L y 316L pulvimetalúrgicas y de colada, en ácido oxálico a temperatura ambiente durante 350 horas, a concentraciones de 1%, 10% y 25% en peso. Se estudió la influencia de concentración de ácido, mediante medidas de variación de potencial, densidad de corriente y pérdida de masa.

En las figuras 110-113, se muestra la variación del potencial en función del tiempo para las distintas concentraciones de ácido oxálico ensayadas. En general, se observa que en el caso de los productos pulvimetalúrgicos, el potencial de corrosión disminuye con el tiempo. En los aceros preparados por colada ocurre el caso contrario, el potencial aumenta con el tiempo.

En las figuras 114-117, se representa la variación de densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L y el AISI 316L tanto de colada como pulvimetalúrgico. Se observa que en este medio, las velocidades de corrosión de los aceros preparados por pulvimetalurgia son muy parecidas. Las densidades de corriente de los aceros preparados por colada son casi 30 veces menores con relación a los pulvimetalúrgicos.

En las figuras 118-121, se muestra la variación de la pérdida de masa en función del tiempo para los aceros estudiados. Las velocidades de corrosión son análogas para los aceros preparados por pulvimetalurgia. Las velocidades de corrosión de los aceros preparados por colada también son semejantes y entre 70 y 80 veces menores que sus homólogos pulvimetalúrgicos.

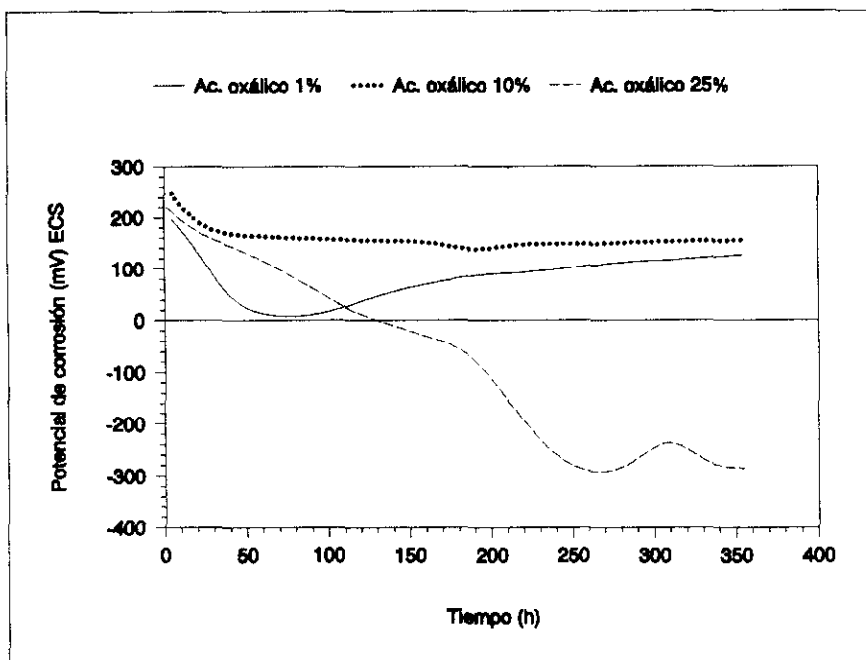


Fig. 110. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

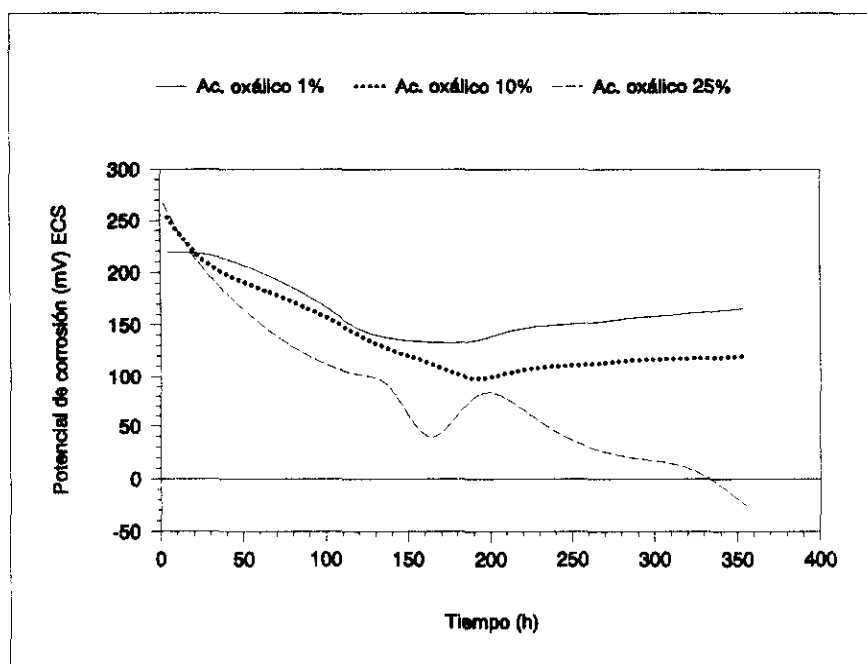


Fig. 111. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

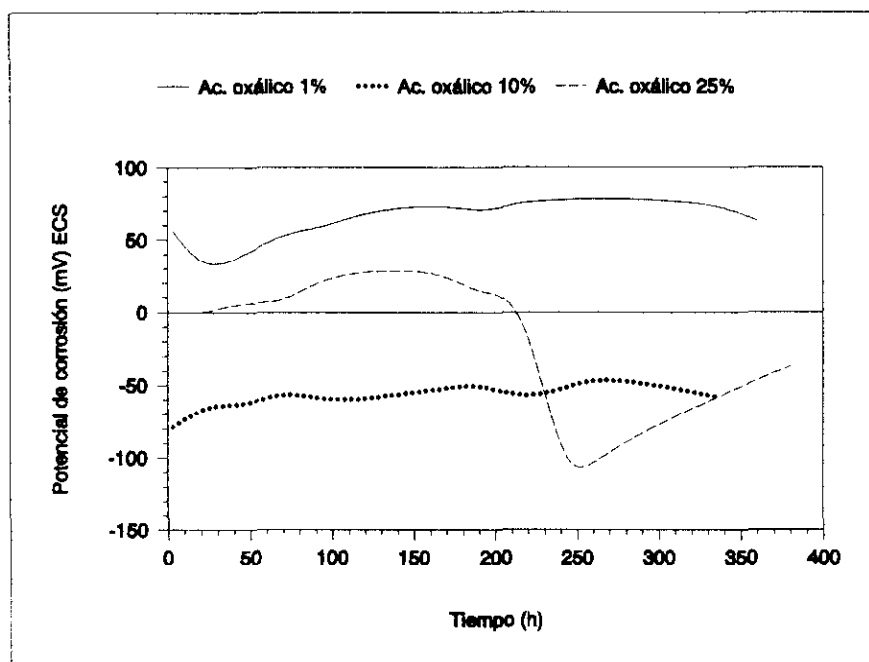


Fig. 112. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

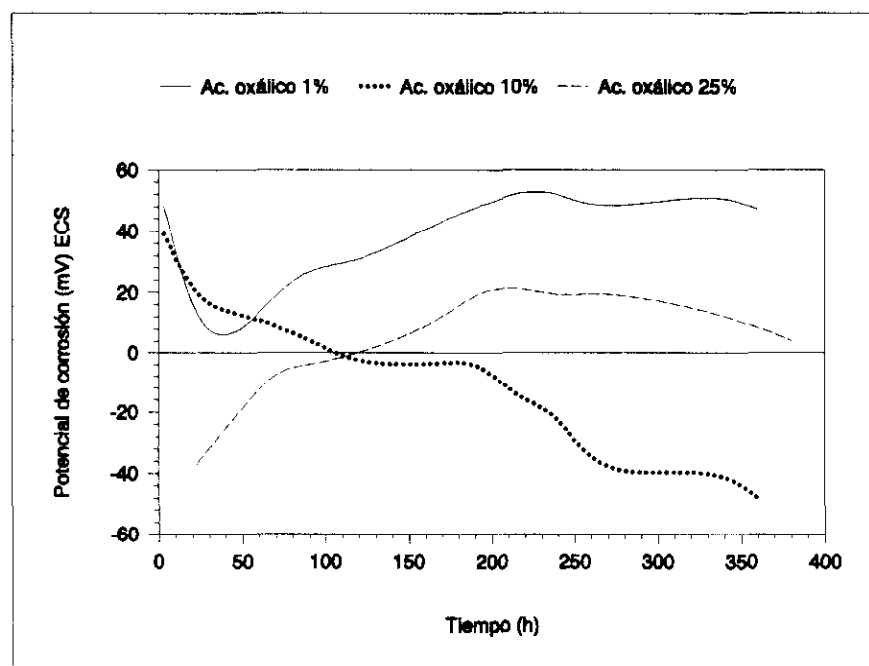


Fig. 113. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

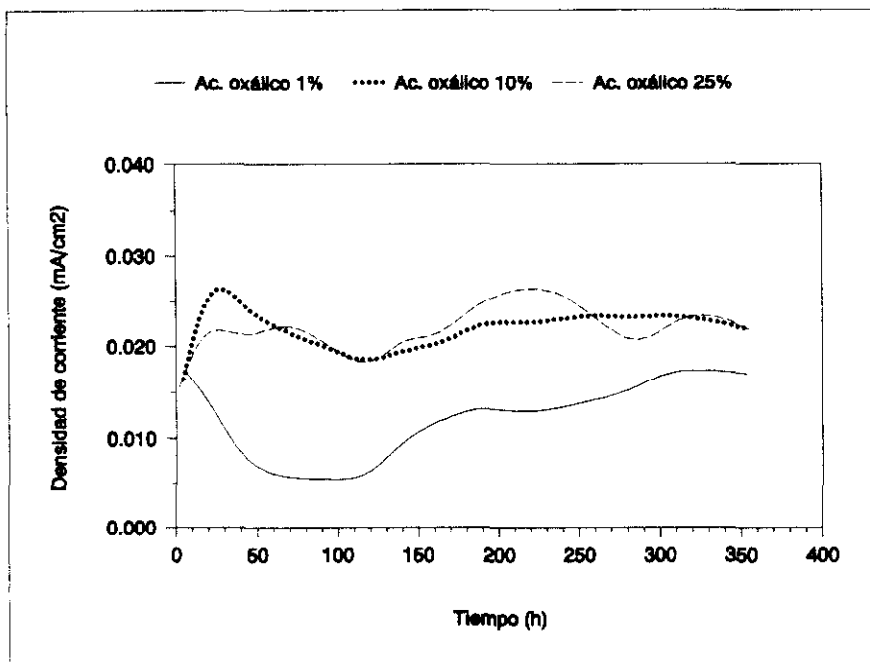


Fig. 114. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

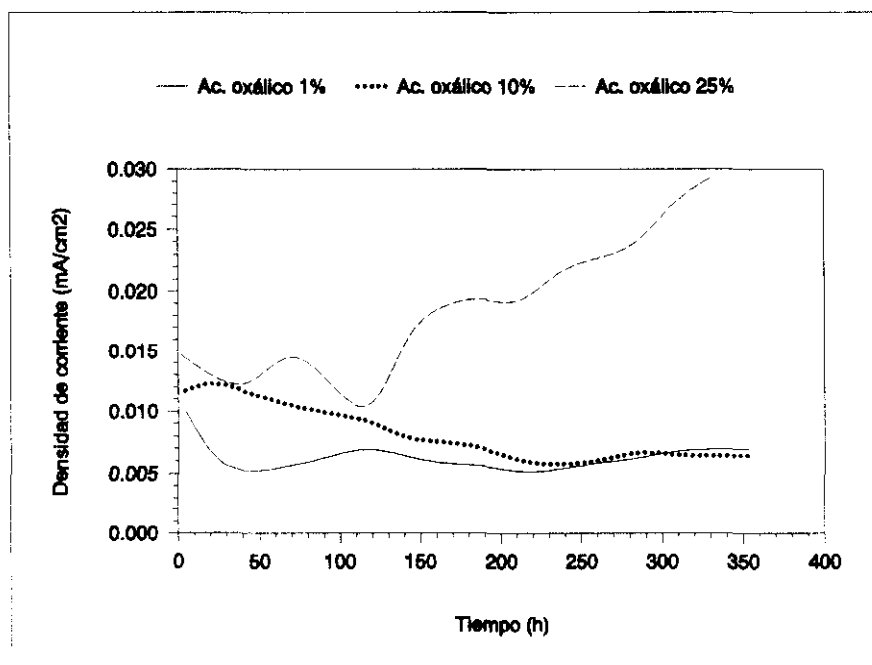


Fig. 115. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

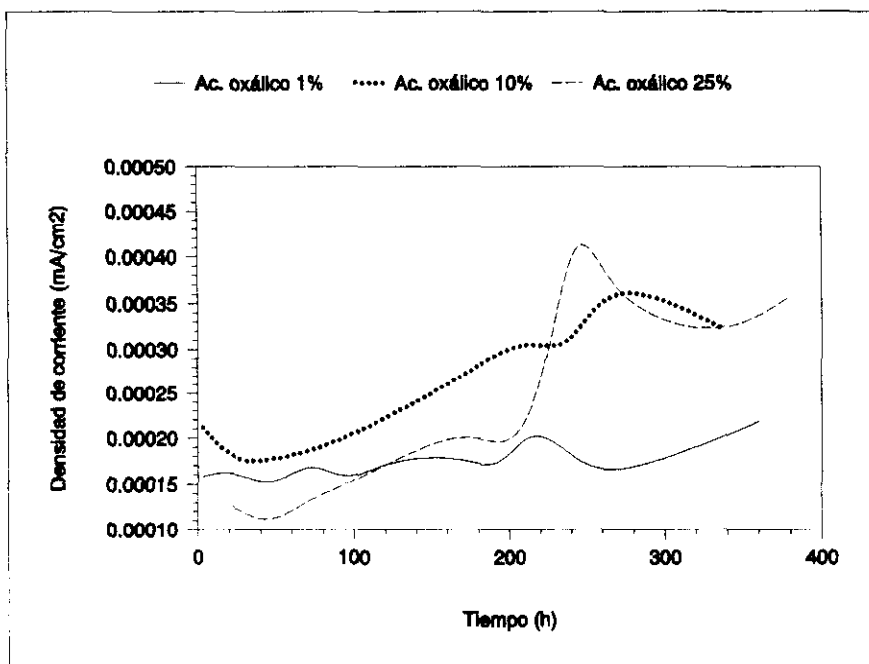


Fig. 116. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

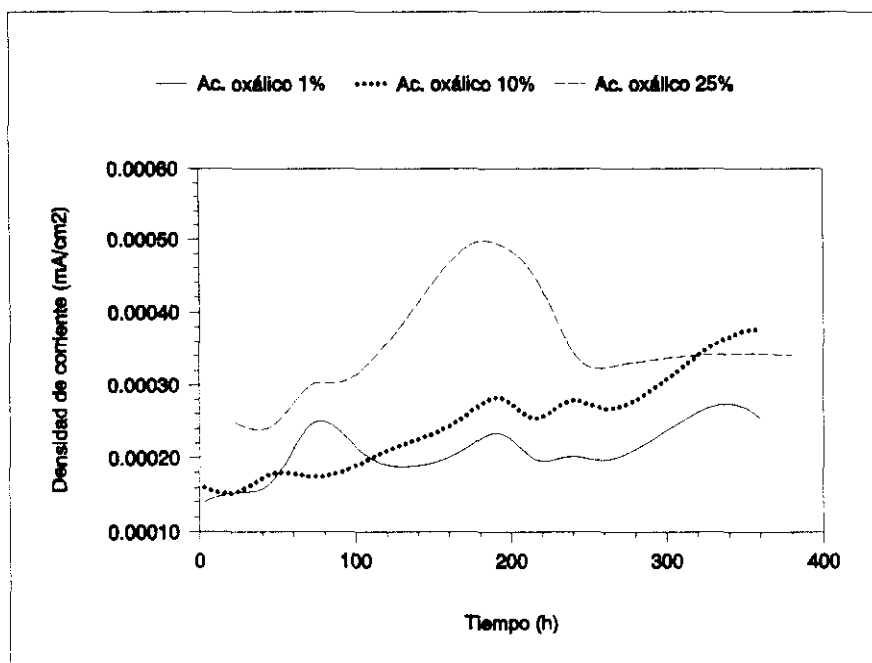


Fig. 117. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

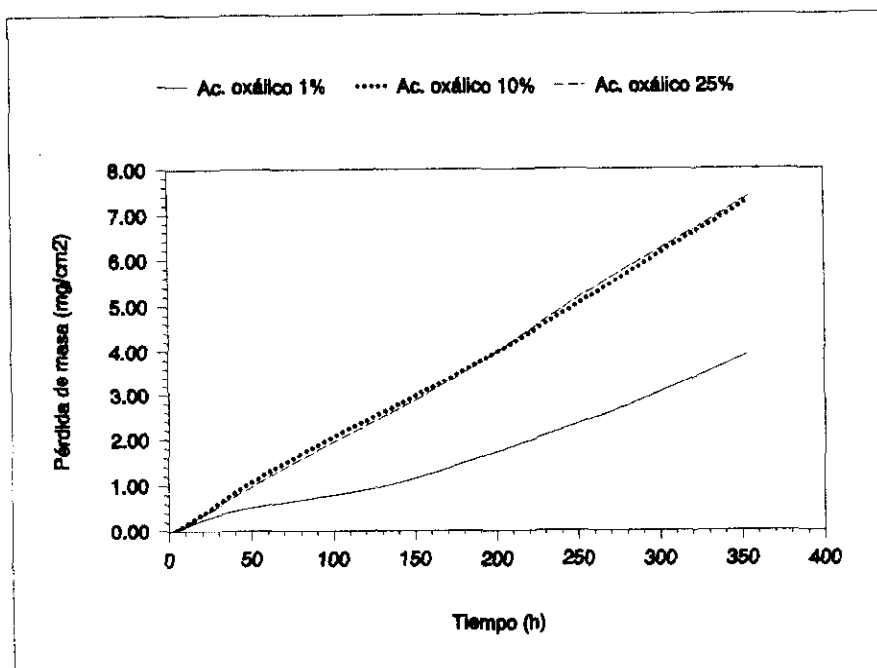


Fig. 118. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

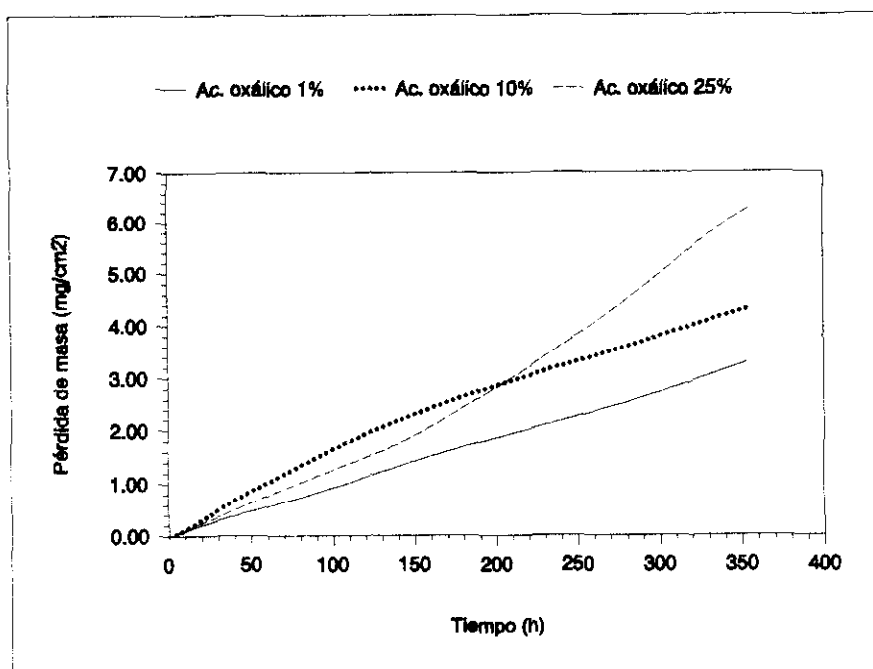


Fig. 119. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

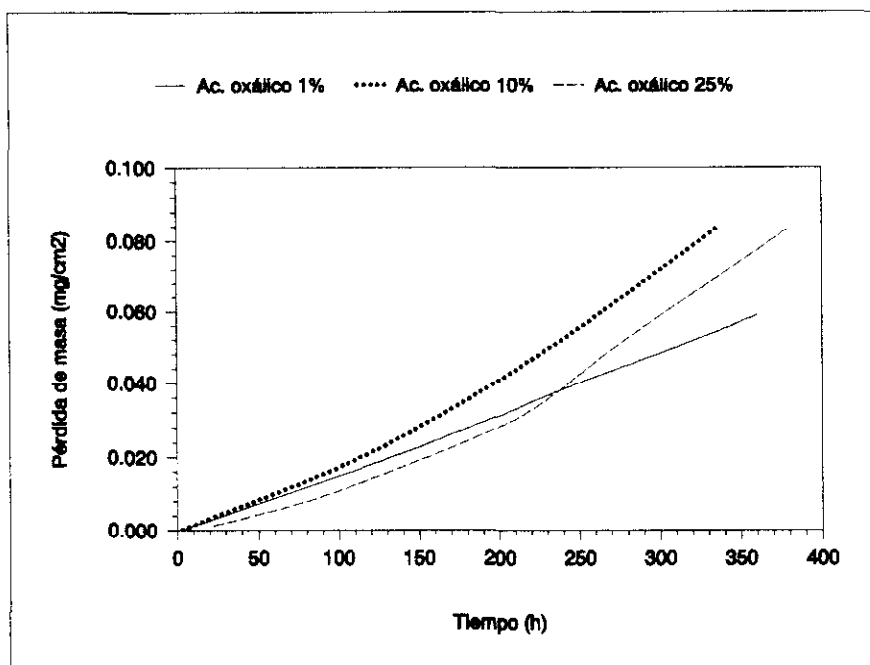


Fig. 120. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

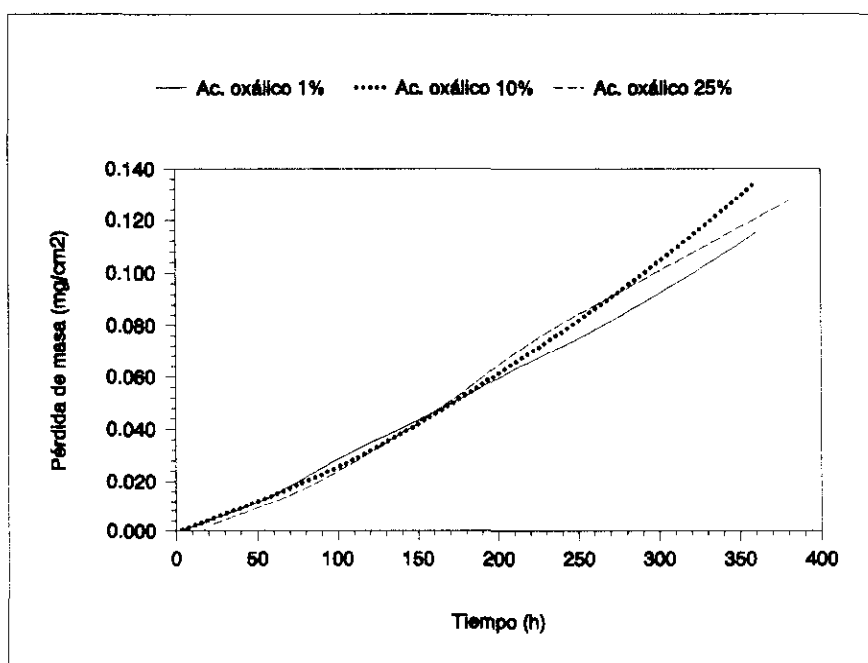


Fig. 121. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

En la tabla XXVI se muestran los resultados de los análisis por Espectrometría de Absorción Atómica de los elementos disueltos en los electrolitos, finalizados los ensayos electroquímicos en ácido oxálico.

Material	[Ácido] (%)	Elementos (mg/l)				Peq
		Fe	Cr	Ni	Mo	
AISI 304L P/M	1	5,3	< 1,0	< 1,0	-	38,78
	10	17,0	8,0	2,6	-	25,12
	25	165	40,5	30,0	-	25,12
AISI 316L P/M	1	4,0	< 1,0	< 0,1	< 1,0	40,76
	10	2,3	0,48	< 1,0	< 10,0	34,94
	25	6,5	4,1	15,0	< 10,0	26,02
AISI 304L	1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	-	38,78
	10	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
	25	< 2	< 0,2	< 2	-	38,78
AISI 316L	1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,5	40,76
	10	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76
	25	< 2	< 0,2	< 2	< 5	40,76

Tabla XXVI. Análisis elemental de los electrolitos después de realizarse los ensayos electroquímicos en ácido oxálico.

En general, al aumentar la concentración de ácido se incrementa la concentración de iones en disolución.

Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

Las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación :

$$v_{\text{corr}} = 0,037 i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M

[oxálico] = 1 %	$y = 0,01 t^{0,96}; t < 120 \text{ h}$	$r = 0,9812$
	$y = 1,1 \times 10^{-3} t^{1,38}; t > 120 \text{ h}$	$r = 0,9988$
[oxálico] = 10 %	$y = -0,04 + 0,02 t$	$r = 0,9996$
[oxálico] = 25 %	$y = -0,08 + 0,02 t$	$r = 0,9992$

AISI 316L P/M

[oxálico] = 1 %	$y = 0,018 + 9,1 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9996$
[oxálico] = 10 %	$y = 0,28 + 0,012 t$	$r = 0,9909$
[oxálico] = 25 %	$y = 6,7 \times 10^{-3} t^{1,15}$	$r = 0,9984$

AISI 304L de colada

$$[\text{oxálico}] = 1 \% \quad y = -1,1 \times 10^{-3} + 1,6 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9872$$

$$[\text{oxálico}] = 10 \% \quad y = -6,0 \times 10^{-3} + 2,4 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9883$$

$$[\text{oxálico}] = 25 \% \quad y = -0,01 + 2,2 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9642$$

AISI 316L de colada

$$[\text{oxálico}] = 1 \% \quad y = 4,3 \times 10^{-3} + 3,3 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9895$$

$$[\text{oxálico}] = 10 \% \quad y = -8,9 \times 10^{-3} + 3,7 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9905$$

$$[\text{oxálico}] = 25 \% \quad y = -8,1 \times 10^{-3} + 3,6 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9957$$

Se obtienen leyes de tipo lineal para los diferentes aceros ensayados. Las constantes cinéticas son mayores para los aceros pulvimetalúrgicos que para los obtenidos por colada. El comportamiento de los aceros de colada es similar en ambos casos.

En la tabla XXVII se observan las pérdidas de masa calculadas en los ensayos electroquímicos en ácido oxálico.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	3,91	0,11
	10	7,31	0,21
	25	7,39	0,21
AISI 316L P/M	1	3,28	0,09
	10	4,33	0,12
	25	6,27	0,18
AISI 304L de colada	1	0,06	0,002
	10	0,09	0,003
	25	0,08	0,002
AISI 316L de colada	1	0,12	0,003
	10	0,12	0,003
	25	0,13	0,004

Tabla XXVII. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos en ácido oxálico para los aceros objeto de estudio.

En la tabla XXVIII se comparan las velocidades de corrosión calculadas para los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica, mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos, ya que debido a la resistencia frente a la corrosión en ácido oxálico de los aceros preparados por colada, las pérdidas de masa son inapreciables en la balanza.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa Gravimétrica (g/m ² .h)	Pérdida de masa Electroquímica (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	0,09	0,11
	25	0,14	0,21
	50	0,17	0,21
AISI 316L P/M	1	0,03	0,09
	25	0,05	0,12
	50	0,18	0,18

Tabla XXV. Resultados comparativos de pérdida de masa obtenidos mediante métodos electroquímicos y gravimétricos en ácido láctico.

Teniendo en cuenta estos datos no es recomendable el uso de los aceros pulvimetalúrgicos en este medio, sobre todo para concentraciones de ácido oxálico del 10 y el 25%. Por el contrario, como es bien conocido, los aceros preparados por colada pueden ser utilizados sin ningún tipo de limitaciones.

4.3.2. Estudio metalográfico.

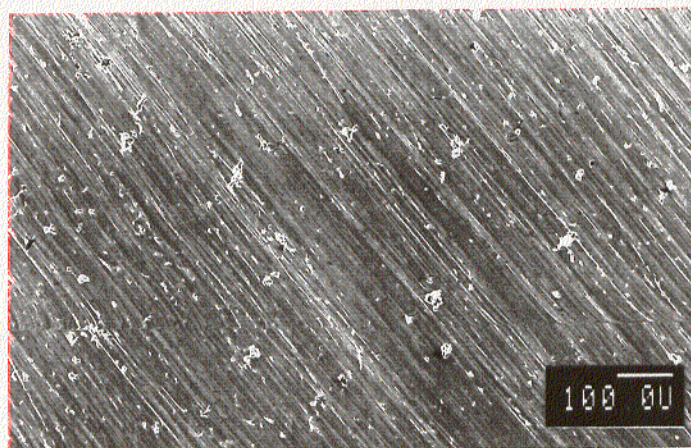
Al finalizar los ensayos, las muestras fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido para observar la morfología del ataque y relacionarla con las velocidades de corrosión calculadas.

Al someterlos a la acción del ácido acético las diferencias entre los dos aceros pulvimetalúrgicos son notables. Mientras que en las microestructuras correspondientes al 316L P/M (figura 123) no se aprecia prácticamente ataque, el acero 304L P/M (figura 122) muestra un ataque generalizado que se hace más severo al aumentar la concentración de ácido acético. Las figuras 124-125 muestran las microestructuras de los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por colada sometidos a la acción del ácido acético. En ninguna de ellas se observa ataque, en concordancia con los resultados obtenidos de velocidad de corrosión mediante ensayos electroquímicos.

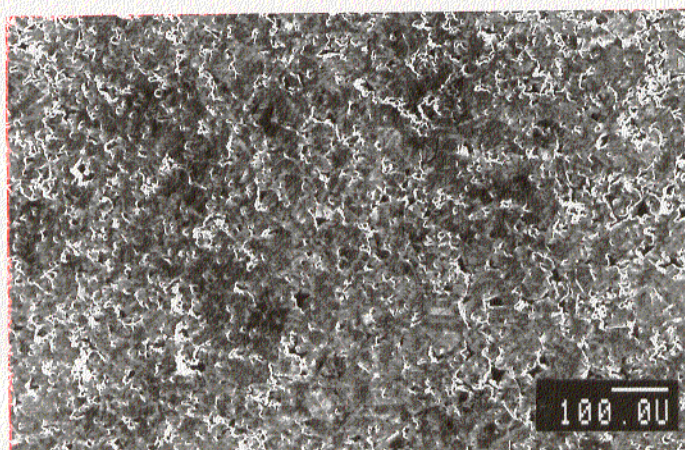
En la figura 126 se observa que al aumentar la concentración de ácido, el ataque se hace más severo en el material AISI 304L P/M, sometido a la acción del ácido fórmico a diferentes concentraciones. Este hecho, también ha podido comprobarse, aunque en menor medida, para el AISI 316L P/M debido a que la magnitud del ataque es mucho menor (figura 127). Al ser este el más agresivo de los medios orgánicos utilizados, las diferencias entre los dos tipos de aceros pulvimetalúrgicos se hacen mucho más acentuadas. El diferente comportamiento de los aceros de colada se muestra en las figuras 128,129, donde apenas hay presencia de ataque en las microestructuras observadas, en consonancia con las velocidades de corrosión calculadas, lo que indica, como era previsible, el buen comportamiento frente a la corrosión en este medio.

Análoga diferencia se observa al someter las muestras a la acción del ácido láctico. En la figura 130 se muestra la microestructura del AISI 304L P/M a distintas concentraciones. El grado de ataque aumenta al hacerlo la concentración de ácido láctico. El ataque se localiza preferentemente en las zonas limítrofes a los poros del material. En la figura 131 se puede observar la mayor resistencia del acero AISI 316L P/M en este medio, de nuevo el ataque se localiza en la periferia de los poros. Las figuras 132,133 muestran como los aceros obtenidos por colada no presentan huellas de ataque por corrosión, al ser más resistentes en este medio que los aceros preparados por pulvimetalurgia.

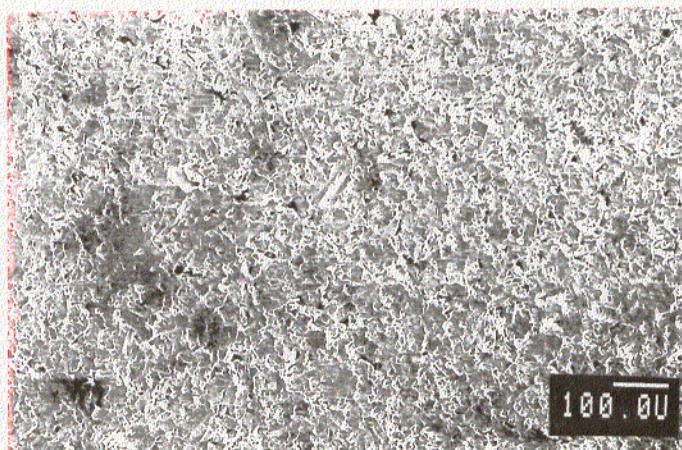
En la figura 134 se aprecia como al aumentar la concentración de ácido oxálico, el ataque se extiende a través de los poros, conectándose unos con otros, para el AISI 304L P/M. En la figura 135 se muestran las microestructuras para el AISI 316L P/M, que presentan un tipo de ataque similar al AISI 304L P/M, pero de menor magnitud. Las figuras 136,137 muestran las microestructuras de los aceros obtenidos por colada, donde se observa que el ataque es mayor para el AISI 304L a elevadas concentraciones de ácido oxálico que para el AISI 316L, pero en cualquier caso significativamente inferiores a los aceros preparados por vía pulvimetalúrgica.



a)

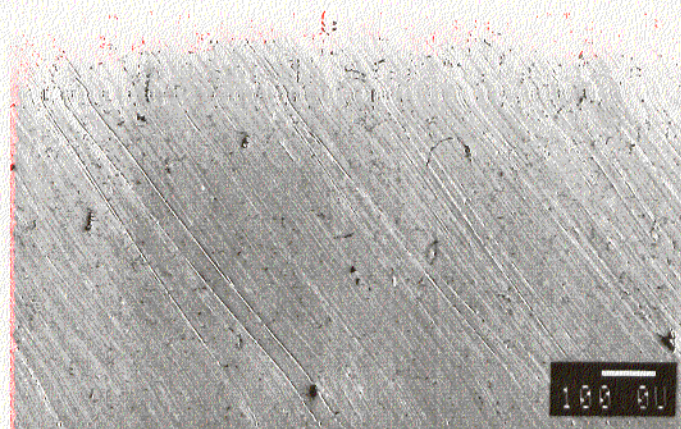


b)

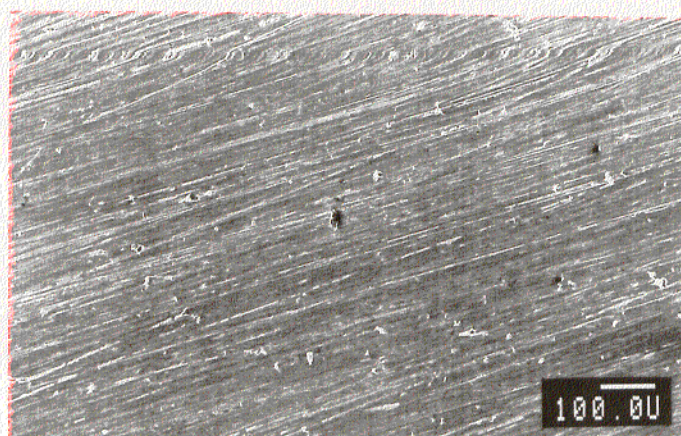


c)

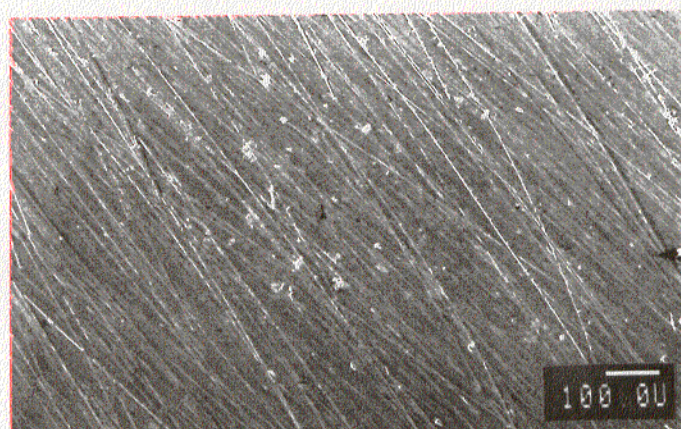
Fig. 122. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido a la acción del ácido acético durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

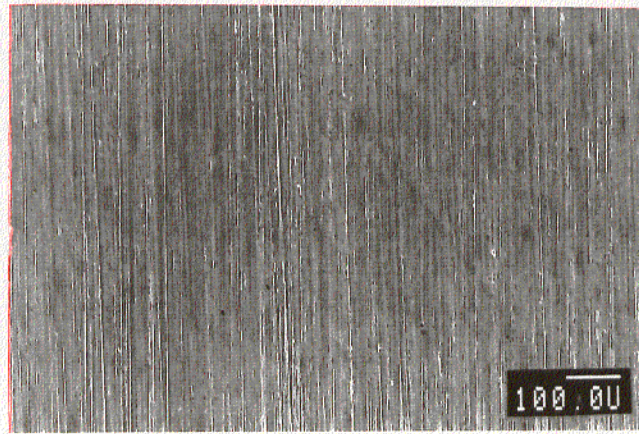


b)

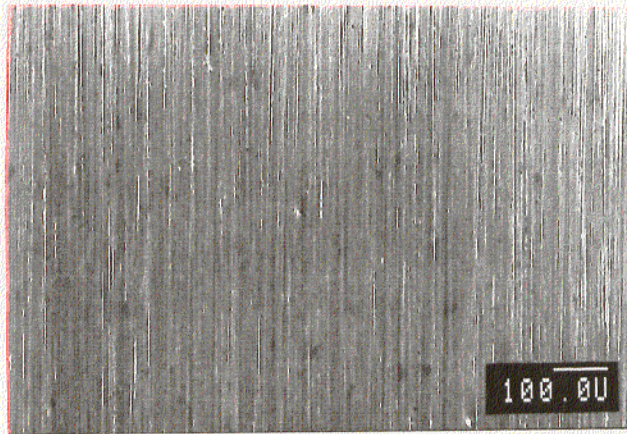


c)

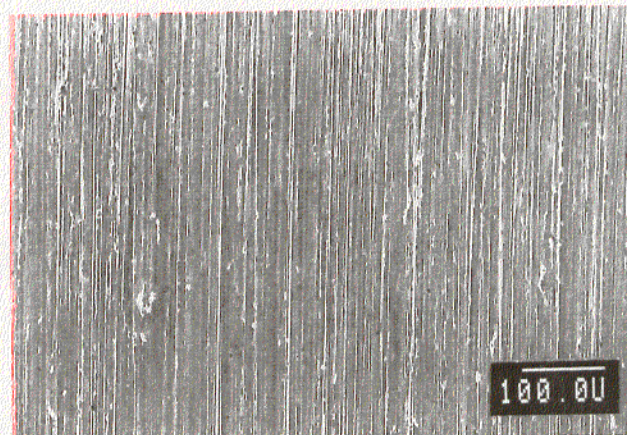
Fig. 123. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido a la acción del ácido acético durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

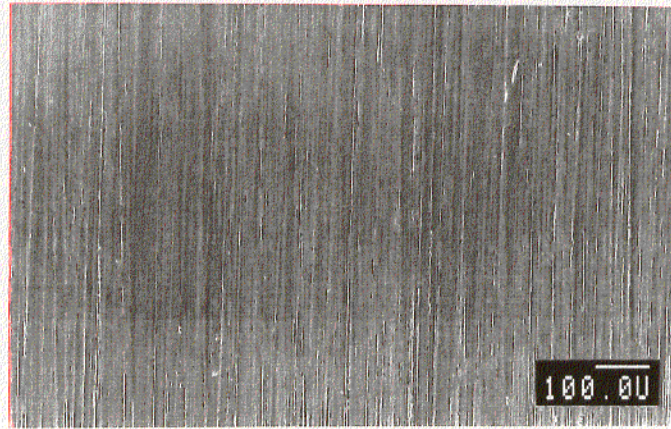


b)

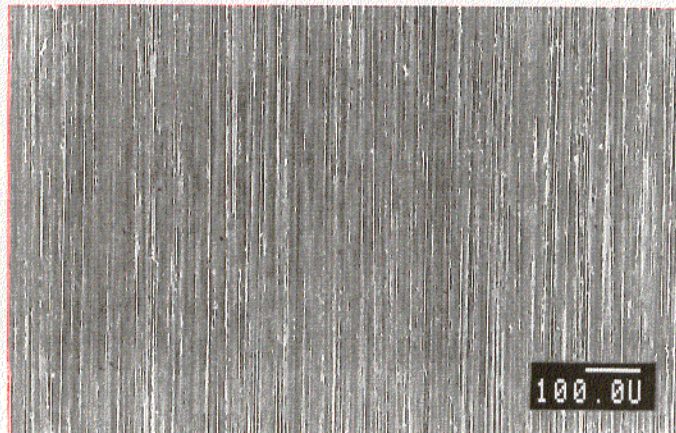


c)

Fig. 124. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido a la acción del ácido acético durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)



b)

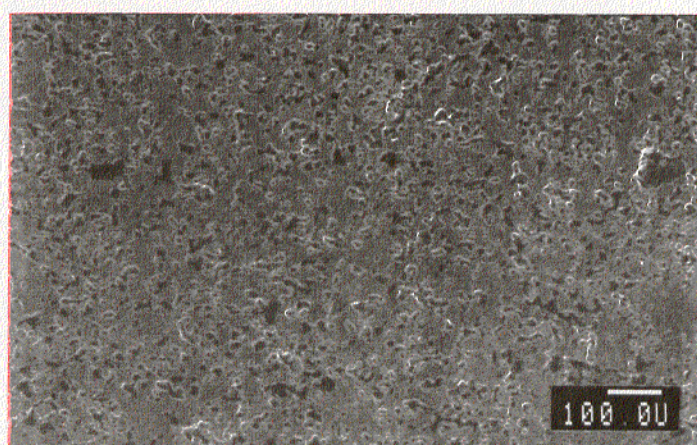


c)

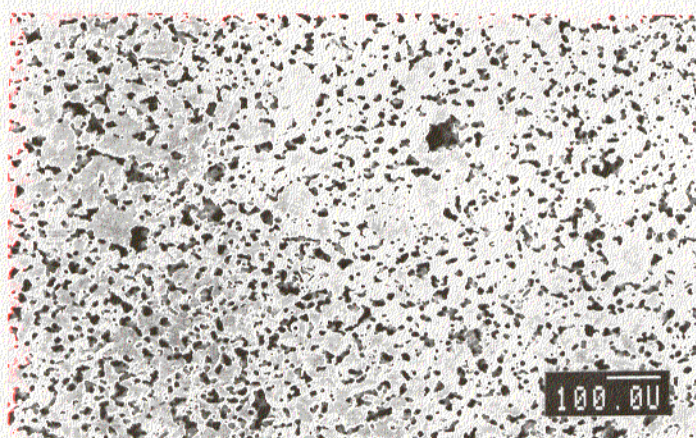
Fig. 125. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido a la acción del ácido acético durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

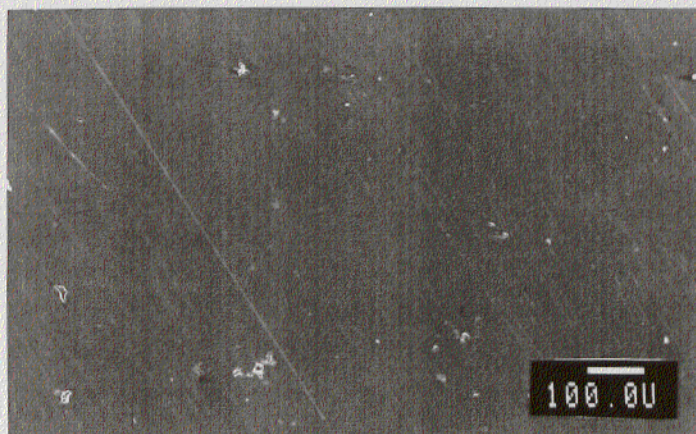


b)

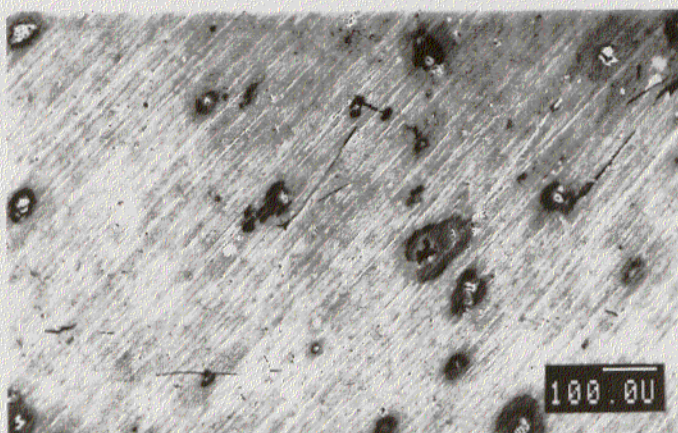


c)

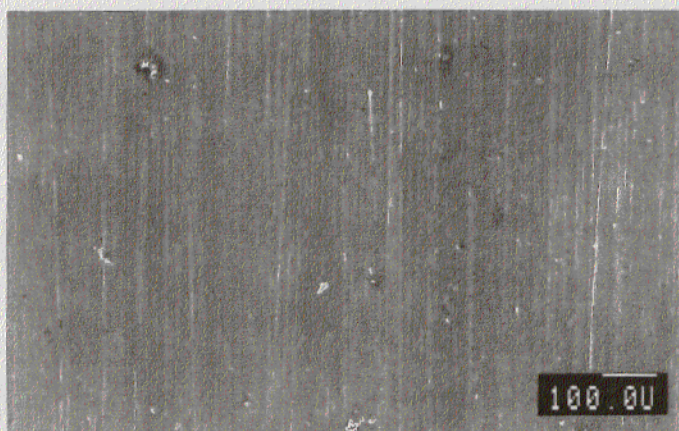
Fig. 126. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido a la acción del ácido fórmico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

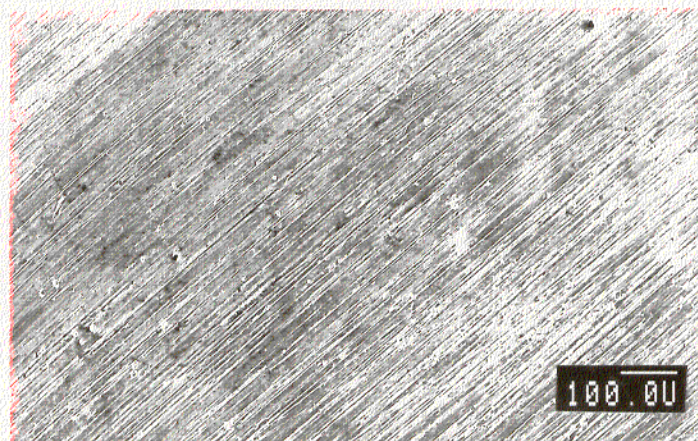


b)

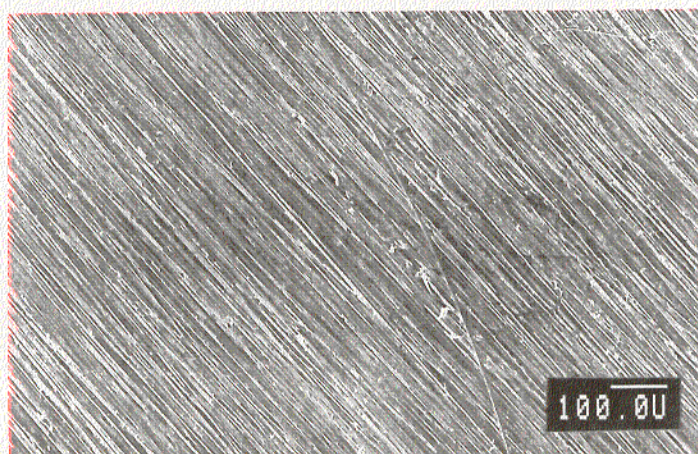


c)

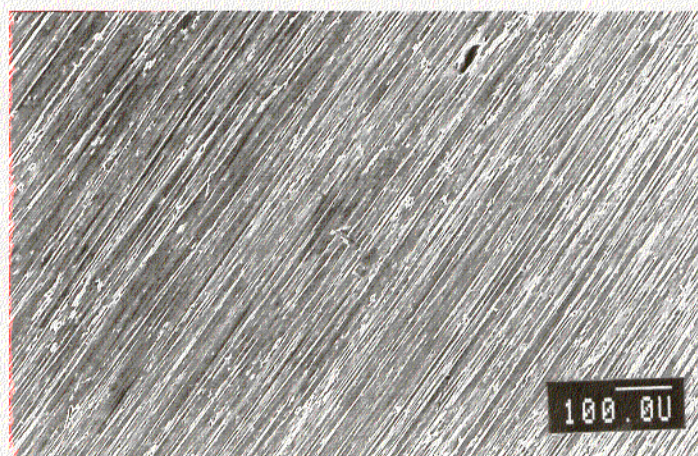
Fig. 127. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido a la acción del ácido fórmico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

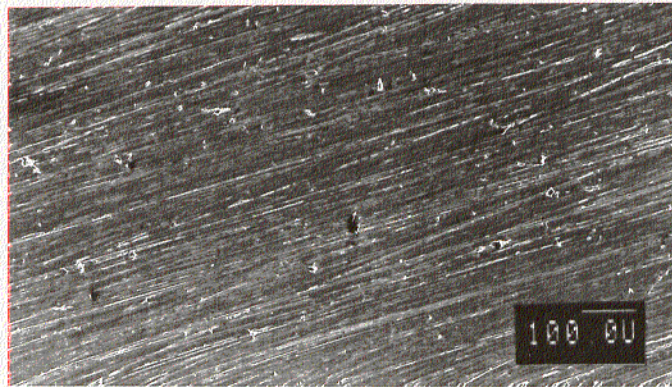


b)

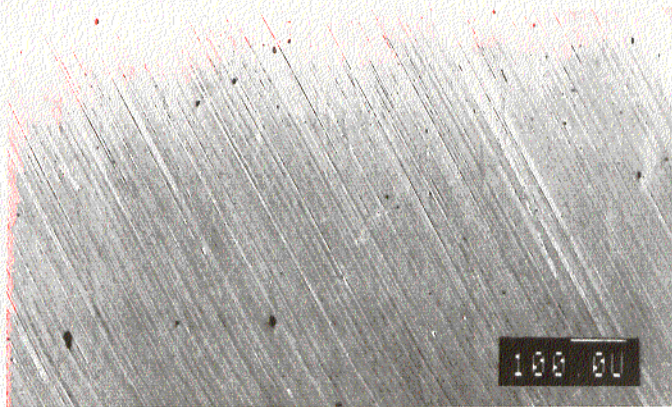


c)

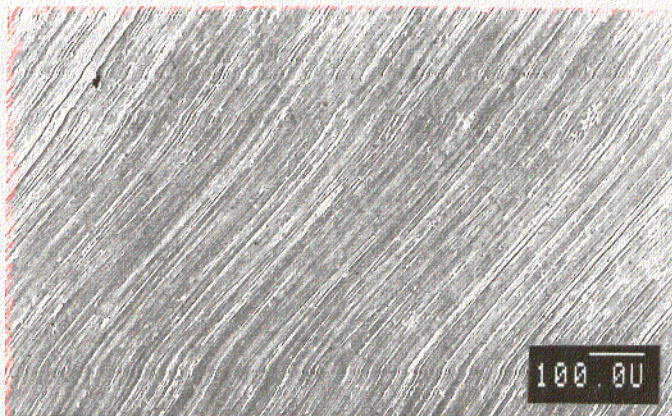
Fig. 128. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido a la acción del ácido fórmico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

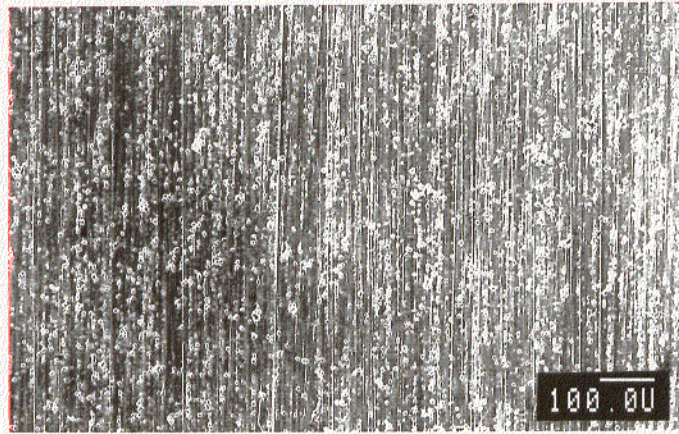


b)

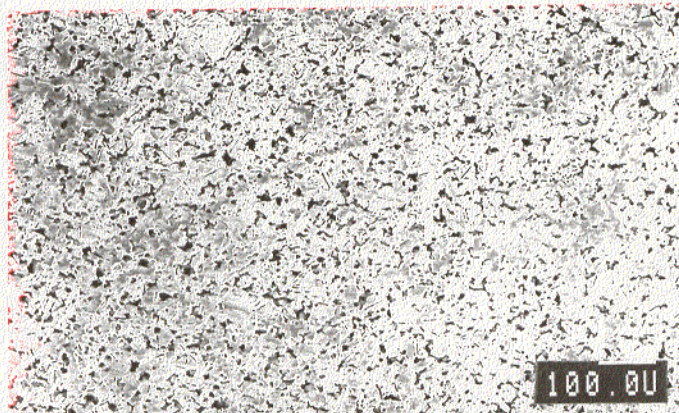


c)

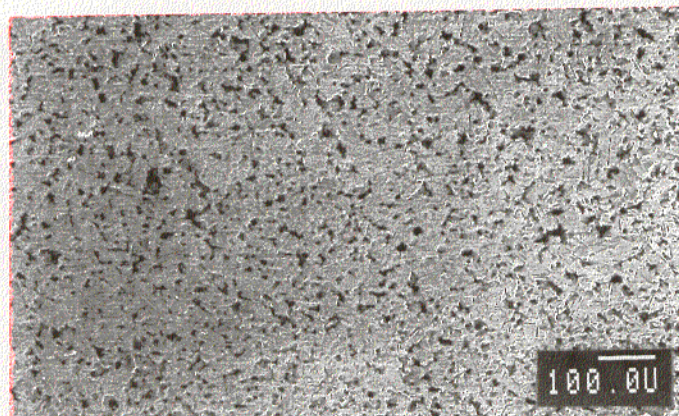
Fig. 129. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido a la acción del ácido fórmico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

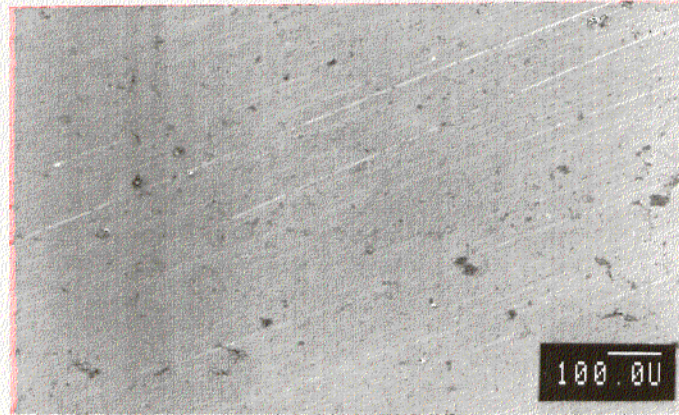


b)

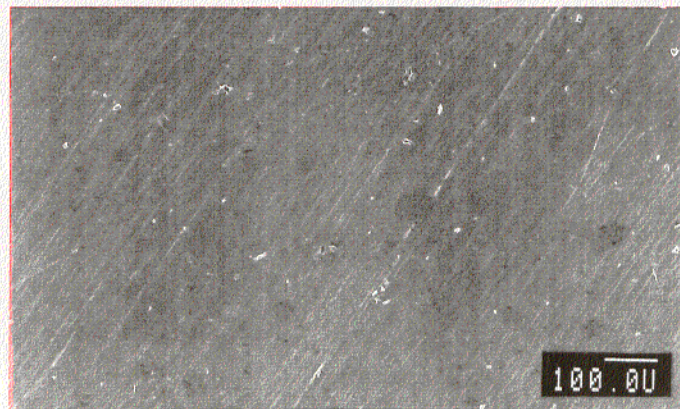


c)

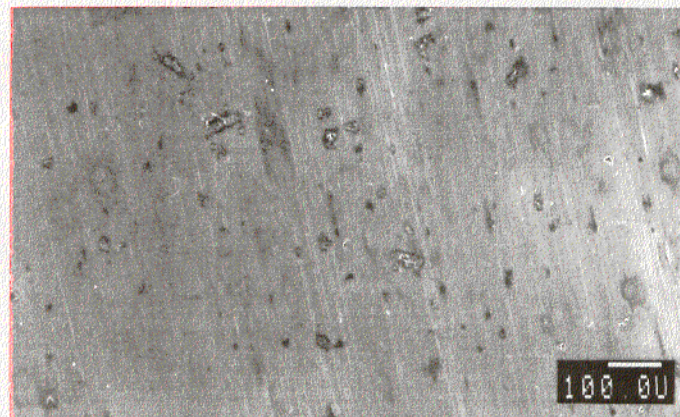
Fig. 130. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido a la acción del ácido láctico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

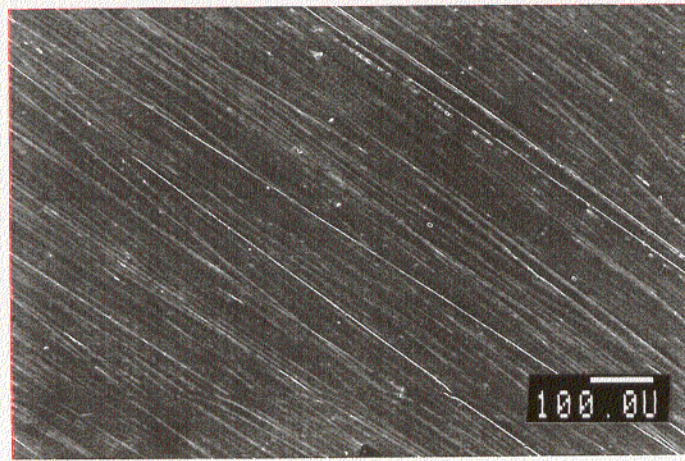


b)

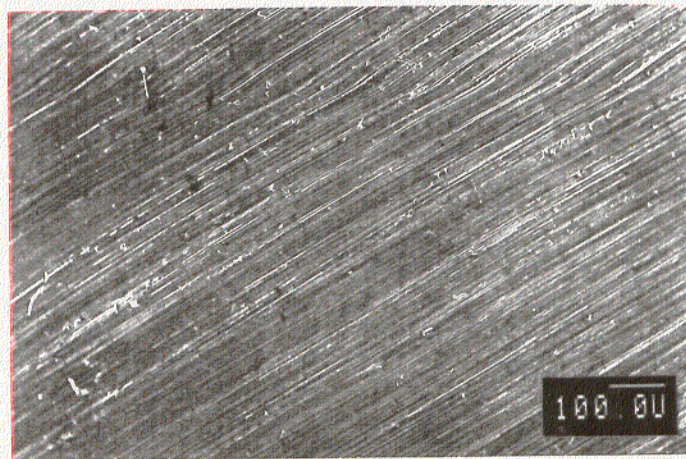


c)

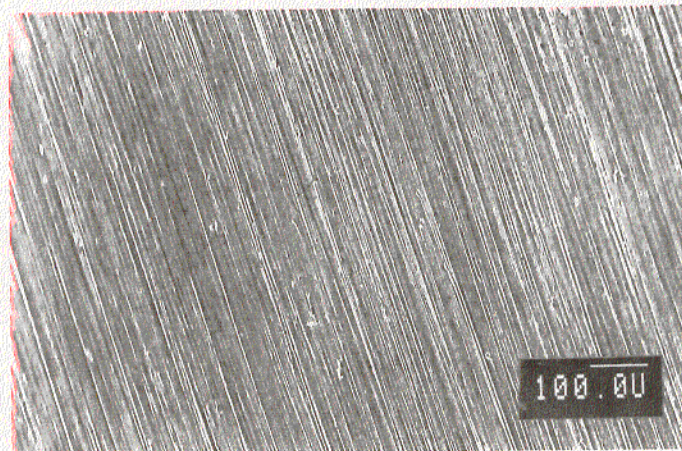
Fig. 131. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido a la acción del ácido láctico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

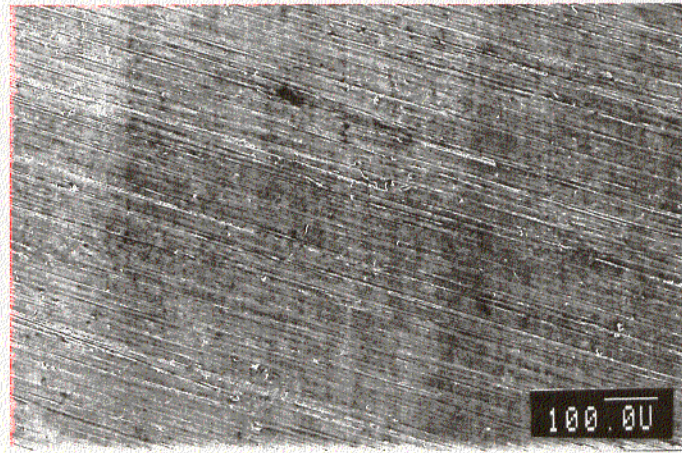


b)

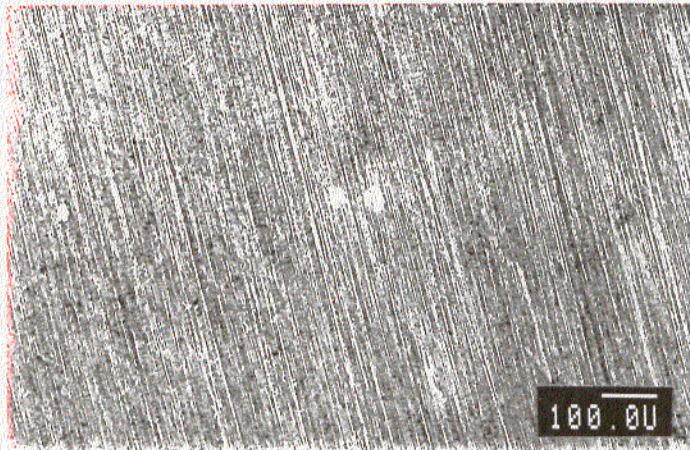


c)

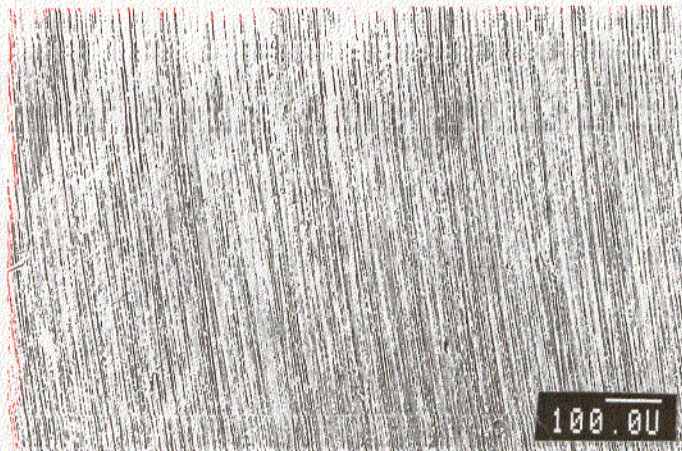
Fig. 132. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido a la acción del ácido láctico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

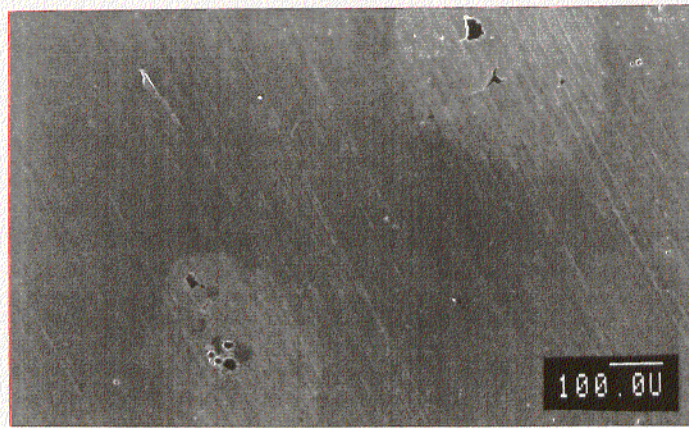


b)

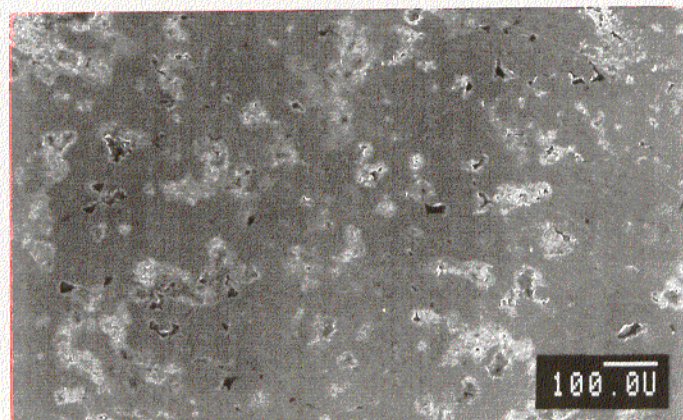


c)

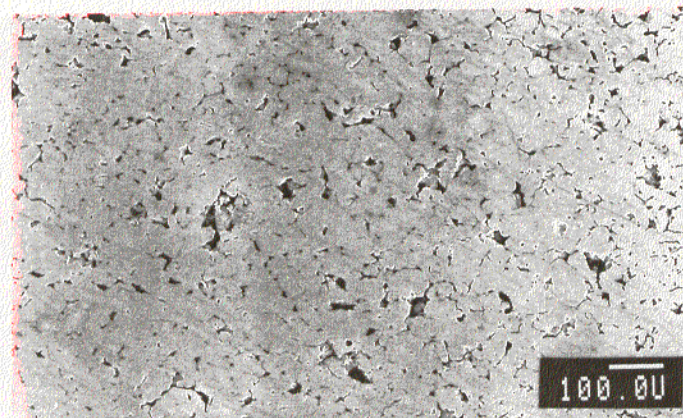
Fig. 133. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido a la acción del ácido láctico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

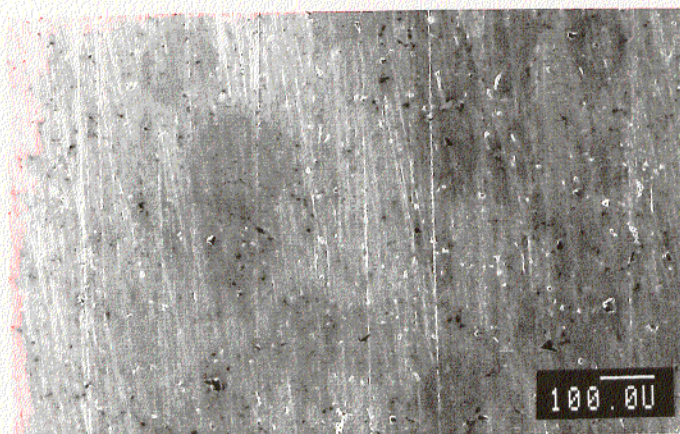


b)

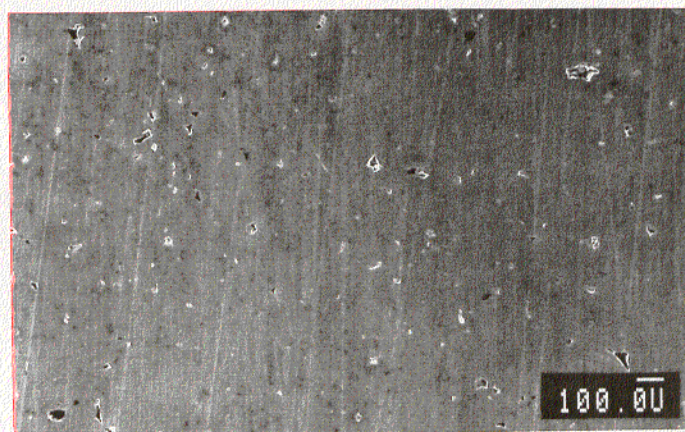


c)

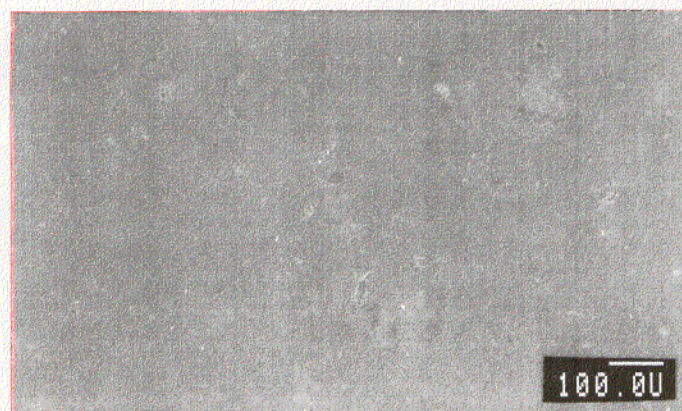
Fig. 134. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido a la acción del ácido oxálico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

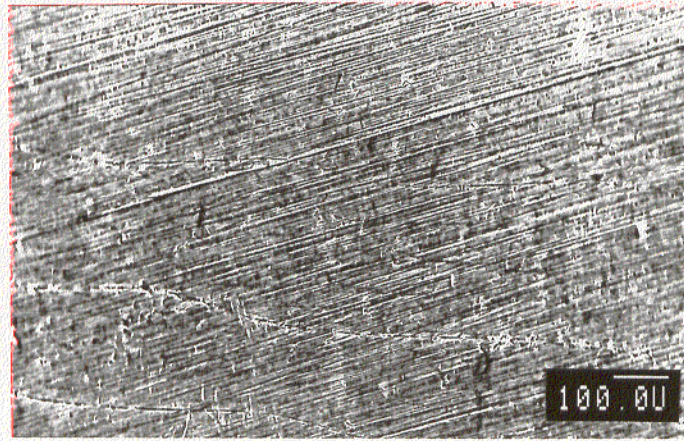


b)

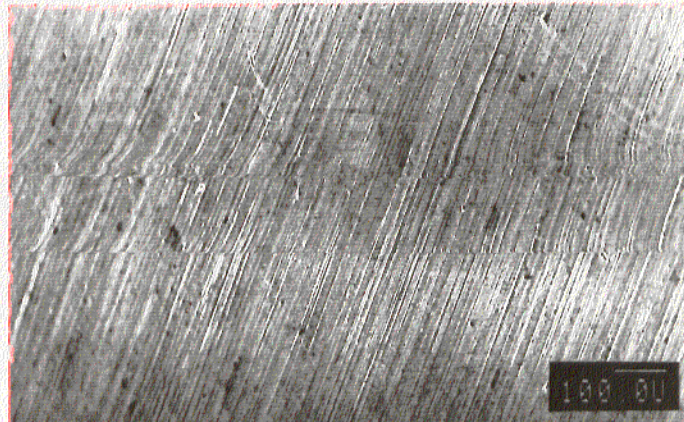


c)

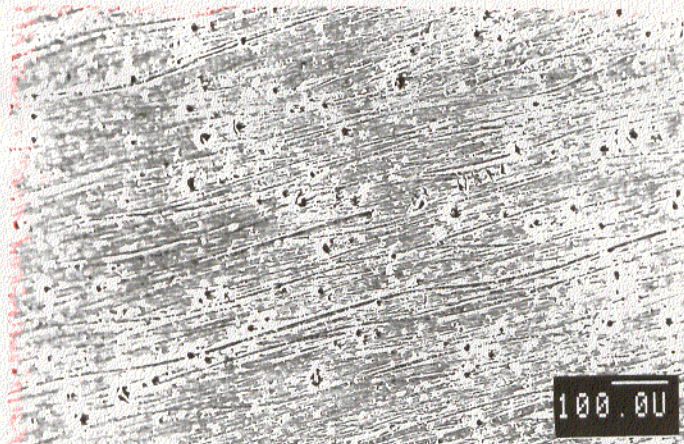
Fig. 135. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido a la acción del ácido oxálico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

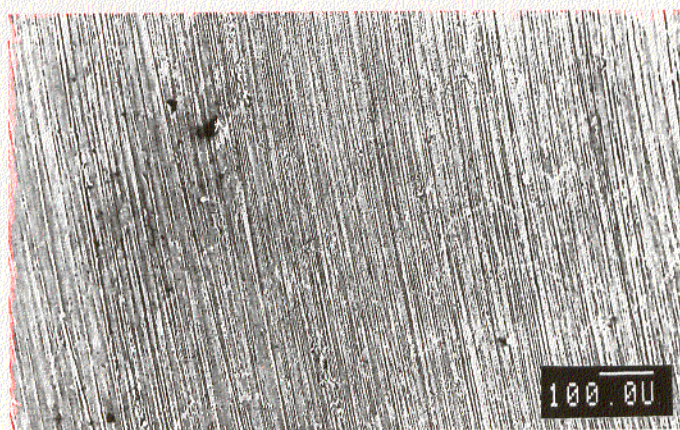


b)

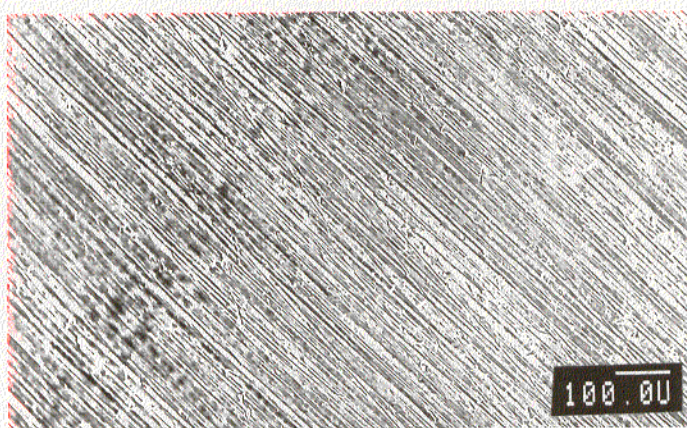


c)

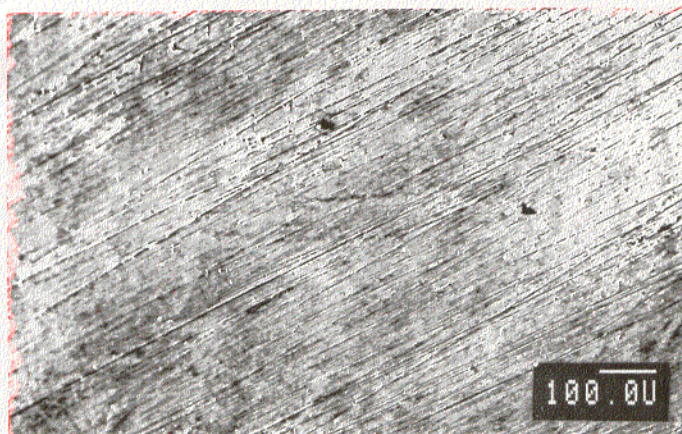
Fig. 136. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido a la acción del ácido oxálico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)



b)



c)

Fig. 137. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido a la acción del ácido oxálico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.

4.4. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN ÁCIDOS INORGÁNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE (298 K).

Los medios ensayados han sido ácido fosfórico y ácido sulfúrico a concentraciones de 1, 25 y 50% en peso. Es habitual el contacto del acero inoxidable con estos medios en la industria química. El comportamiento frente a la acción del ácido nítrico ha sido estudiado en otra memoria de tesis realizada en el mismo centro de investigación [186].

4.4.1. Estudio electroquímico.

Para evaluar la velocidad de corrosión los métodos electroquímicos utilizados fueron el de resistencia de polarización (R_p) y el de intersección. Los resultados obtenidos se comparan con los correspondientes a los ensayos gravimétricos obtenidos.

4.4.1.1. Ácido fosfórico.

En las figuras 138-141 se muestra la variación de potencial en función del tiempo para los diversos materiales ensayados. Los aceros obtenidos por colada presentan un potencial que aumenta ligeramente al comienzo del ensayo y luego se mantiene estable, exceptuando el AISI 304L en disolución de fosfórico al 50%, cuyo potencial disminuye con el tiempo. En el caso de los aceros pulvimetalúrgicos, el potencial disminuye con el tiempo excepto para el AISI 316L P/M en 1% de fosfórico, que se mantiene estable. Esta circunstancia se debe probablemente al mismo hecho comentado en ácidos orgánicos: la falta de pasividad en determinadas regiones y el aumento local de la concentración de ácido en las zonas de resquicio.

Las figuras 142-145 muestran la variación de la densidad de corriente en función del tiempo. En general la densidad de corriente aumenta al aumentar la concentración de ácido. En ácido fosfórico la diferencia entre los valores de densidad de corriente obtenidos para los aceros pulvimetalúrgicos y los de colada es muy acentuada, siendo un orden de magnitud menor para los aceros de colada.

Las figuras 146-149 muestran la pérdida de masa en función del tiempo para los distintos tipos de aceros ensayados. La diferencia entre el AISI 304L y el AISI 316L es notable, tanto entre los aceros de colada como entre los pulvimetalúrgicos. Los aceros obtenidos por colada tienen un buen comportamiento frente a la corrosión a bajas concentraciones, aumentando notablemente la velocidad de corrosión para concentraciones del 50% en peso de ácido. El AISI 304L P/M presenta una velocidad de corrosión doble que la correspondiente al AISI 316L P/M.

En la tabla XXIX se muestran los análisis efectuados por Espectroscopía de Absorción Atómica de las disoluciones de ácido fosfórico una vez finalizados los ensayos electroquímicos. Se observa como al aumentar la concentración de ácido fosfórico aumenta la concentración de iones en disolución. Estos resultados están en concordancia con los datos electroquímicos.

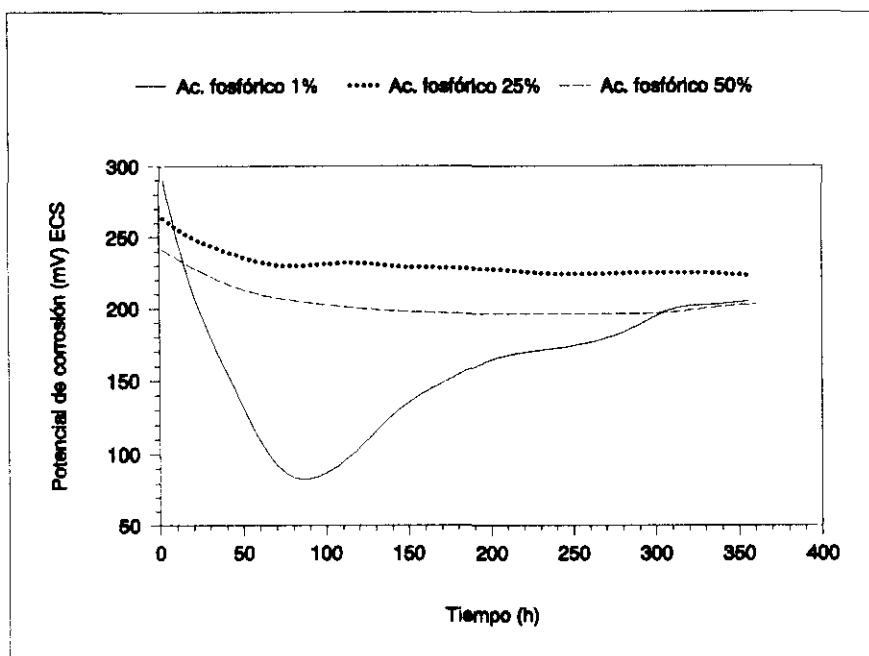


Fig. 138. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

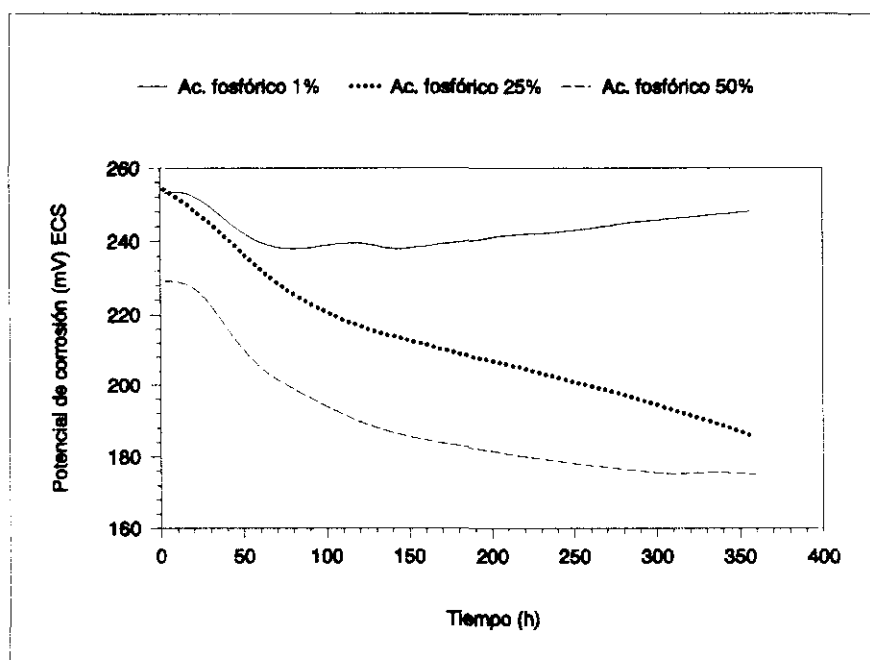


Fig. 139. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

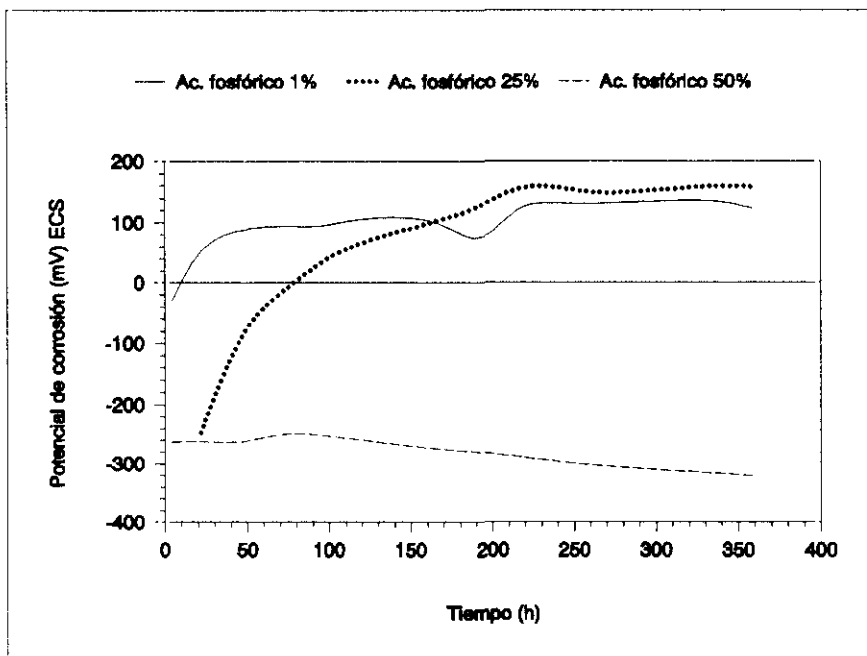


Fig. 140. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

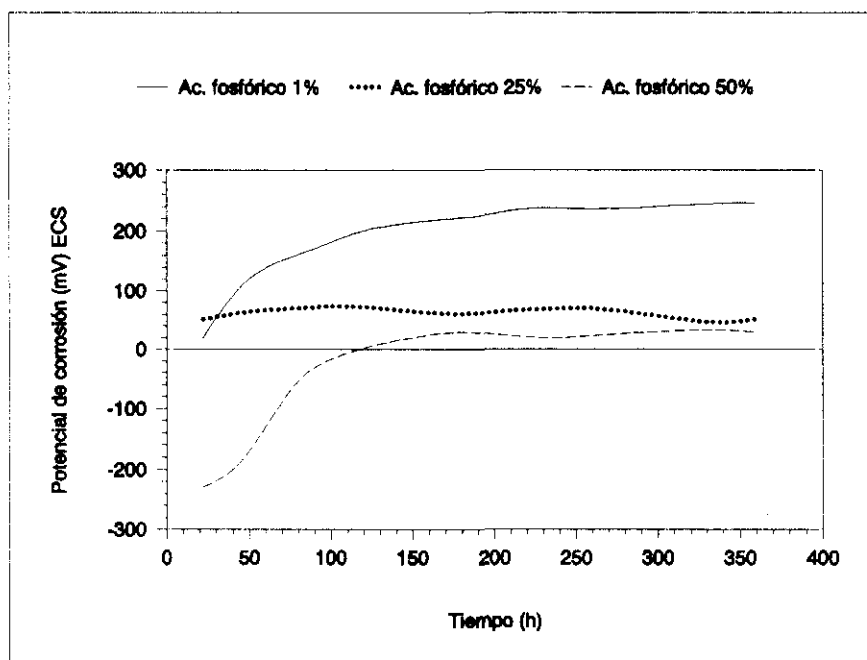


Fig. 141. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

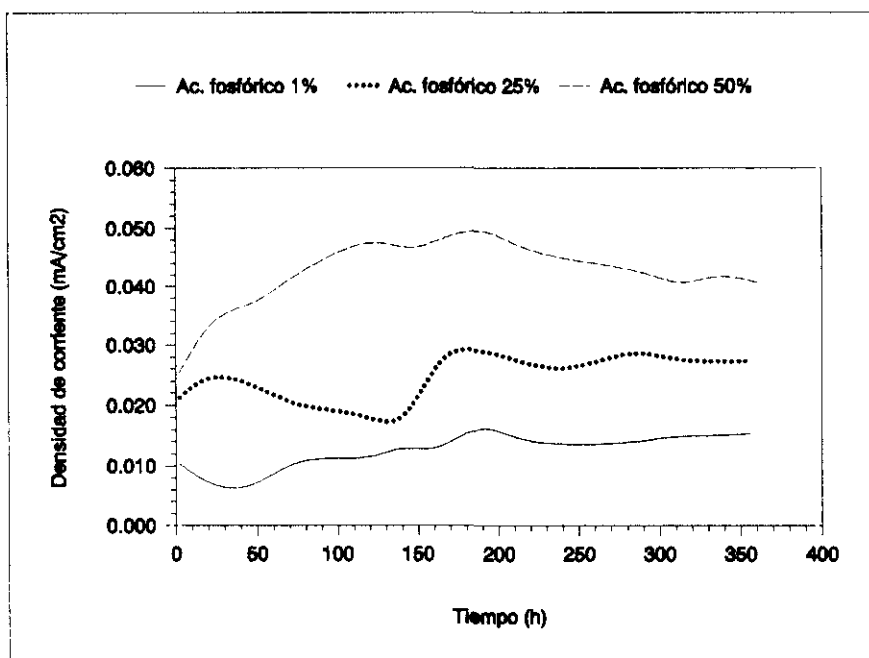


Fig. 142. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

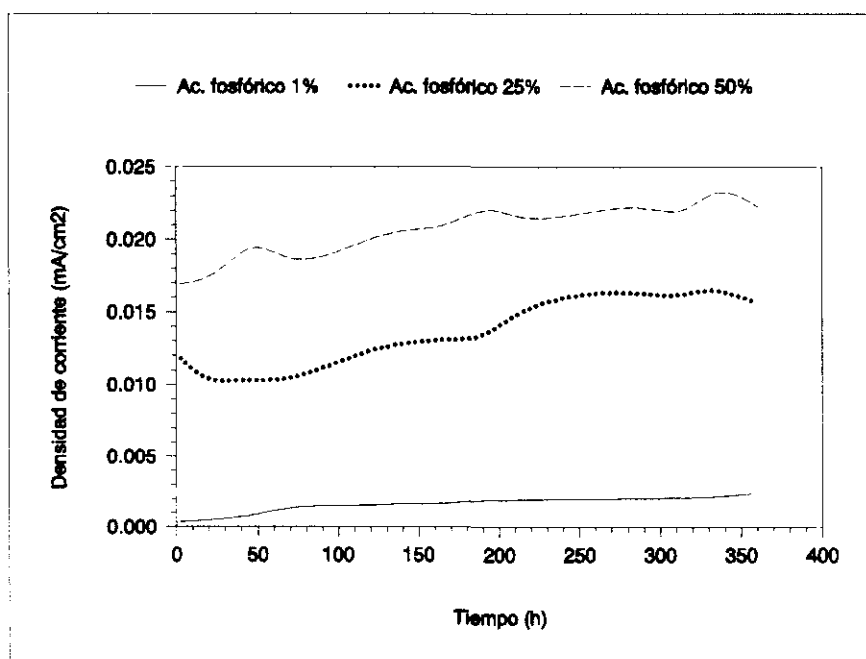


Fig. 143. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

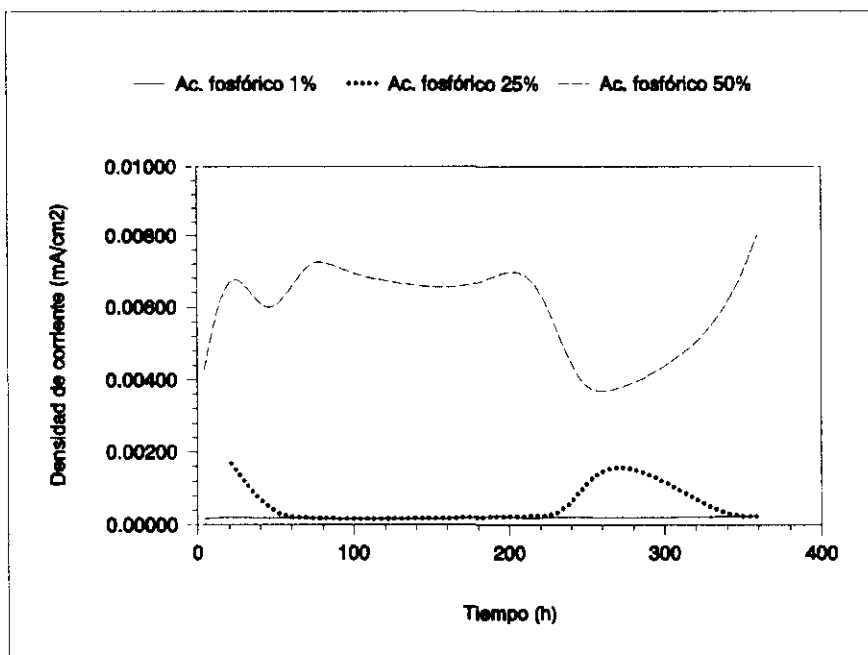


Fig. 144. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

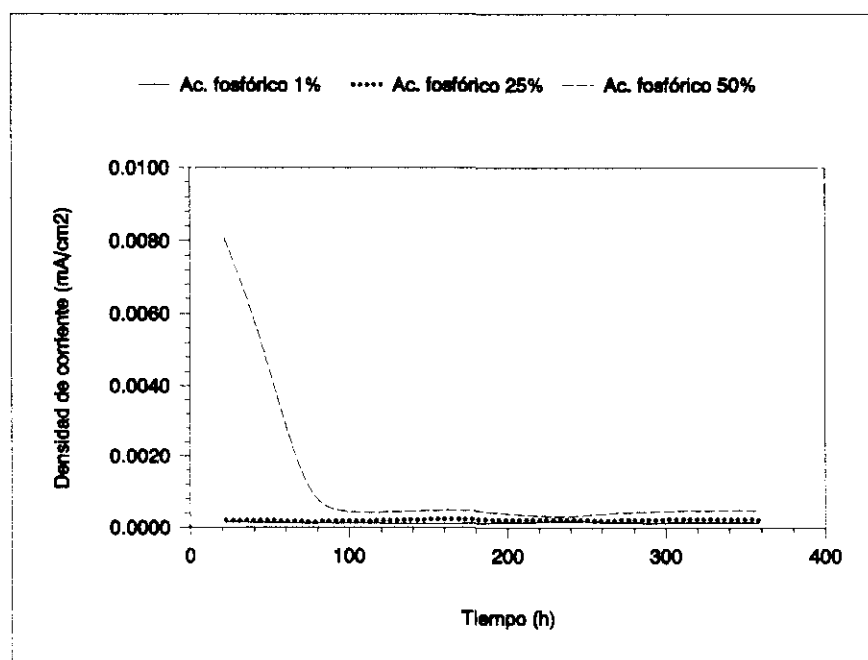


Fig. 145. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

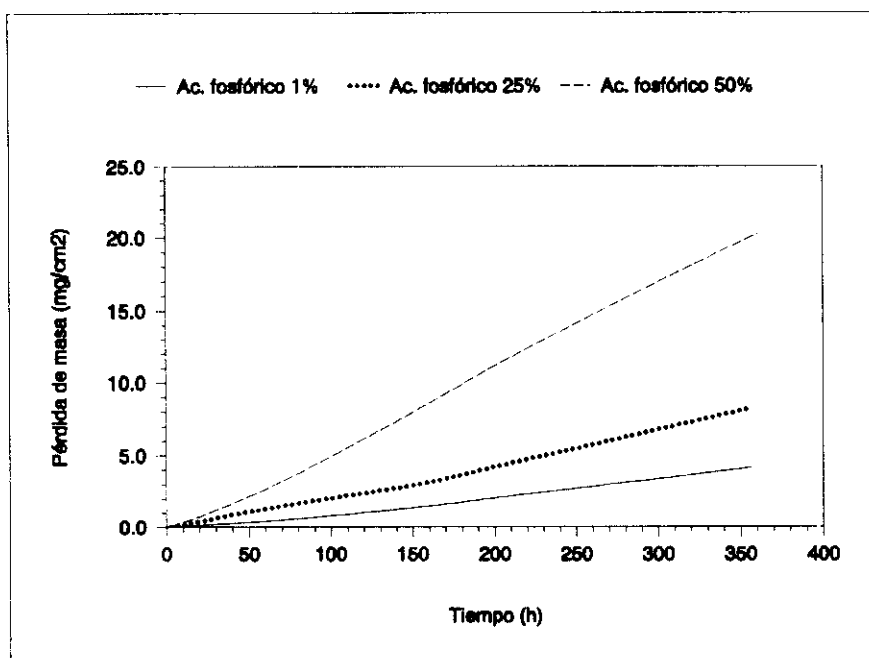


Fig. 146. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

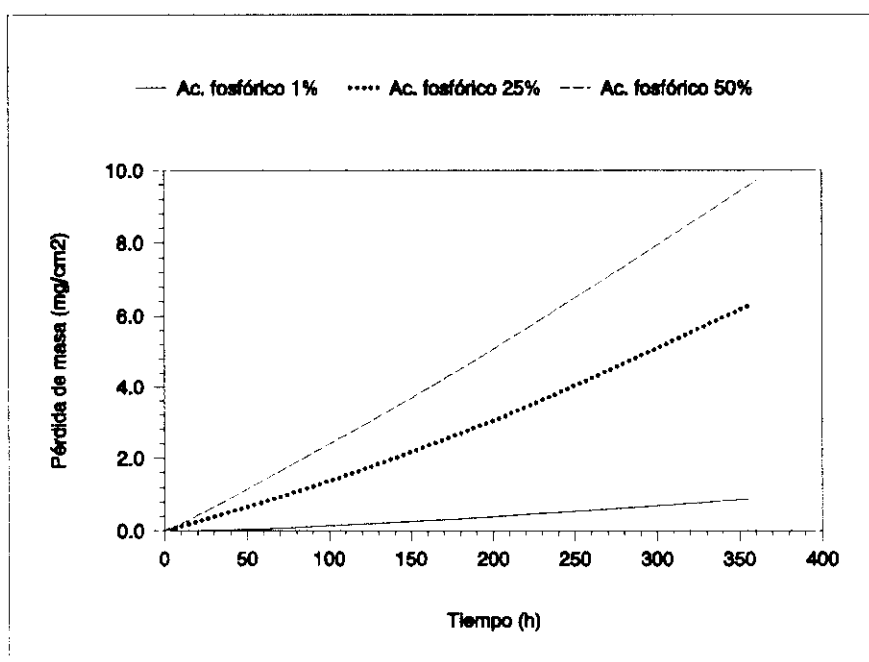


Fig. 147. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

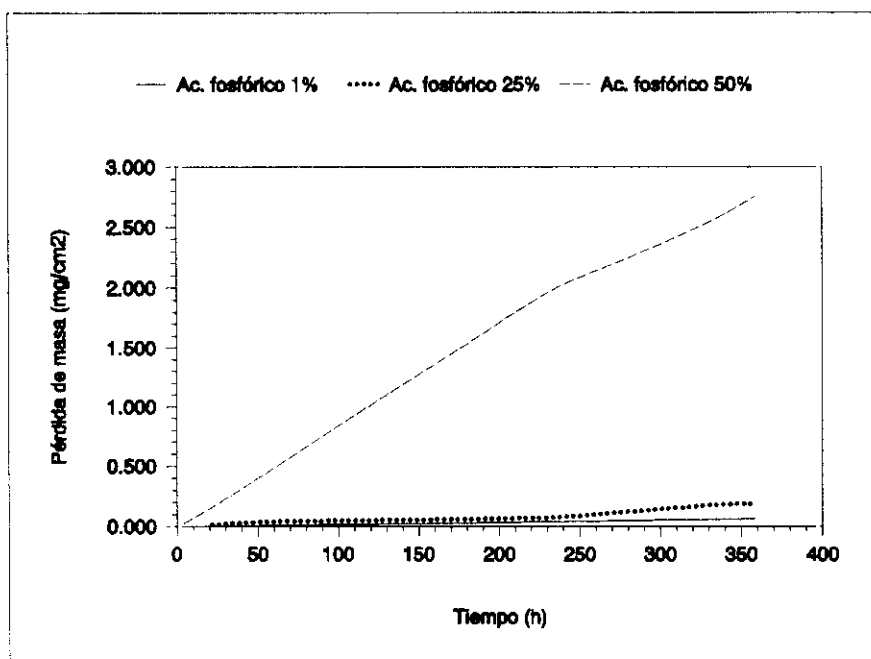


Fig. 148. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

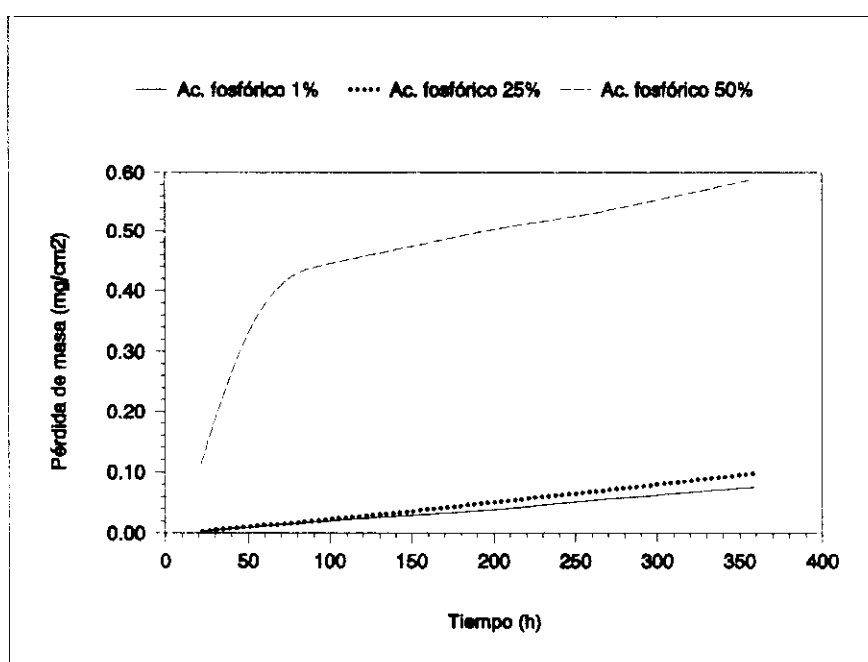


Fig. 149. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

Material	[Ácido] (%)	Elementos (mg/l)				Peq
		Fe	Cr	Ni	Mo	
AISI 304L P/M	1	3,3	0,22	0,22	-	25,12
	25	5,0	< 1,0	14,0	-	25,12
	50	5,6	< 1,0	23,0	-	25,12
AISI 316L P/M	1	0,67	< 0,1	< 0,1	< 1,0	40,76
	25	2,0	< 1,0	13	< 10,0	34,94
	50	4,5	< 1,0	28,0	< 10,0	34,94
AISI 304L	1	< 0,2	< 0,2	1,5	-	38,78
	25	2,0	< 0,2	1,0	-	38,78
	50	4,0	3,0	1,1	-	25,12
AISI 316L	1	0,4	< 0,2	< 0,2	< 0,5	40,76
	25	0,8	< 0,2	< 2	< 5	40,76
	50	1,5	2,5	< 2	< 5	34,94

Tabla XXIX. Análisis elemental de los electrolitos después de realizarse los ensayos electroquímicos en ácido fosfórico.

Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

A continuación se exponen las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación :

$$v_{\text{corr}} = 0,037i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M

[fosfórico] = 1 %	$y = -0,29 + 0,01 t$	$r = 0,9903$
[fosfórico] = 10 %	$y = -0,23 + 0,02 t$	$r = 0,9946$
[fosfórico] = 50 %	$y = -0,55 + 0,06 t$	$r = 0,99902$

AISI 316L P/M

[fosfórico] = 1 %	$y = -0,09 + 2,6 \times 10^{-3} t$	$r = 0,9883$
[fosfórico] = 25 %	$y = -0,29 + 0,02 t$	$r = 0,9907$
[fosfórico] = 50 %	$y = -0,25 + 0,03 t$	$r = 0,9988$

AISI 304L de colada

$$[\text{fosfórico}] = 1 \% \quad y = -1,3 \times 10^{-3} + 1,8 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9980$$

$$[\text{fosfórico}] = 25 \% \quad y = -2,8 \times 10^{-3} + 4,6 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9398$$

$$[\text{fosfórico}] = 50 \% \quad y = -0,04 + 8 \times 10^{-3} t \quad r = 0,9931$$

AISI 316L de colada

$$[\text{fosfórico}] = 1 \% \quad y = -1,7 \times 10^{-3} + 2,1 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9974$$

$$[\text{fosfórico}] = 25 \% \quad y = -3,7 \times 10^{-3} + 2,8 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9938$$

$$y = -0,01 + 6,3 \times 10^{-3} t; t < 45 \text{ h} \quad r = 0,9699$$

$$[\text{fosfórico}] = 50 \%$$

$$y = 0,39 + 5,5 \times 10^{-4} t; t > 45 \text{ h} \quad r = 0,9963$$

Del análisis de las relaciones matemáticas entre la velocidad de corrosión y el tiempo se obtienen leyes cinéticas de tipo lineal para todos los aceros ensayados. Las constantes cinéticas son mayores para los aceros pulvimetalúrgicos que para los obtenidos por colada. El comportamiento de los aceros de colada es similar en ambos casos, excepto para el AISI 304L en contacto con fosfórico al 50%, situación en la que aumenta marcadamente la velocidad de corrosión.

En la tabla XXX se observan las pérdidas de masa calculadas en los ensayos electroquímicos en ácido fosfórico. Las mayores pérdidas de masa se obtienen de nuevo para el AISI 304L P/M.

Material	[Ácido] (%)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	4,2	0,12
	25	8,2	0,23
	50	20,2	0,58
AISI 316L P/M	1	0,9	0,026
	25	6,3	0,18
	50	9,7	0,28
AISI 304L de colada	1	0,07	0,002
	25	0,19	0,005
	50	2,95	0,08
AISI 316L de colada	1	0,08	0,002
	25	0,10	0,003
	50	0,59	0,017

Tabla XXX. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos en ácido fosfórico para los aceros objeto de estudio.

Paralelamente a los ensayos electroquímicos, se llevaron a cabo ensayos gravimétricos de inmersión para determinar la pérdida de masa, y establecer la fiabilidad de los datos electroquímicos.

En los aceros preparados por colada en contacto con ácido fosfórico, la diferencia de masa entre el estado inicial y final es muy pequeña, encontrándose dentro del límite de detección de la balanza (0,1 mg). Debido a esto, para este tipo de aceros, sólo se han calculado las pérdidas de masa mediante métodos electroquímicos, mucho más sensibles que los métodos gravimétricos, ya que detectan variaciones de densidad de corriente del orden de 10^{-9} amperios.

En la tabla XXXI, se comparan las velocidades de corrosión calculadas para los aceros AISI 304L y AISI 316L obtenidos por vía pulvimetalúrgica, mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos en ácido fosfórico.

En todos los casos la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de ácido, independientemente del procedimiento empleado para su determinación.

Material	[Ácido] (%)	Electroquímica (g/m ² h)	Gravimétrica (g/m ² h)
AISI 304L P/M	1	0,12	0,012
	25	0,23	0,047
	50	0,58	0,093
AISI 316L P/M	1	0,026	0,002
	25	0,18	0,004
	50	0,28	0,01

Tabla XXXI. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos en ácido fosfórico para los aceros pulvimetalúrgicos.

Según estos datos los aceros pulvimetalúrgicos deben ser utilizados con precaución en estos medios a concentraciones del 25 y 50% en peso en ácido fosfórico, y al 1% el AISI 304L P/M. Los aceros preparados por colada tienen un buen comportamiento frente a la corrosión en el intervalo de concentración estudiado en este medio.

4.4.1.2. Ácido sulfúrico.

Los aceros pulvimetalúrgicos presentan en este medio una elevada velocidad de corrosión, debido a ello no fue posible medir pasadas las 50 horas debido a que la densidad de corriente supera el límite de sensibilidad del aparato. Por el contrario si fue posible finalizar los ensayos con los aceros de colada debido a su mayor resistencia frente a la corrosión.

En las figuras 150-153 se muestra la variación de potencial en función del tiempo para los distintos tipos de aceros ensayados. En los aceros pulvimetalúrgicos para concentraciones del 50% en ácido sulfúrico, los ensayos se suspendieron pasadas 50 horas y para concentraciones del 25% pasadas las 72 horas. Para concentraciones del 1%, el AISI 316L P/M tiene un potencial estable y se comporta de forma pasiva. En el caso de los aceros de colada el potencial se mantiene estable a todas las concentraciones.

En las figuras 154-155 se muestra la variación de la densidad de corriente en función del tiempo para los aceros pulvimetalúrgicos, donde se observa una marcada pendiente para las concentraciones elevadas. En la figura 156 se representa la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada, donde se observa como aumenta aquella al aumentar la concentración de ácido, sobre todo para concentraciones superiores al 25% en peso. En el caso del AISI 316L de colada (figura 157) la densidad de corriente es muy baja tanto para el 1% como para el 25% de concentración de ácido, aumentando con el tiempo de exposición notablemente para la concentración del 50%.

La comparación entre los resultados obtenidos para el AISI 304L P/M (figura 158) y el AISI 316L P/M (figura 159) permite apreciar el mejor comportamiento del AISI 316L P/M con respecto al AISI 304L P/M, pues

para concentraciones del 1% las pérdidas de masa son 70 veces menores para el AISI 316L P/M. En la figuras 160-161 se observa que la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de ácido para los aceros preparados por colada, en los cuales si pudo finalizarse el ensayo. También se observa el mejor comportamiento del AISI 316L con respecto al AISI 304L.

En la tabla XXXII se reflejan las pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos para los aceros objeto de estudio en ácido sulfúrico.

Material	[Ácido] (%)	Tiempo de ensayo (h)	Pérdida de masa (mg/cm ²)	Pérdida de masa (g/m ² .h)
AISI 304L P/M	1	350	3,8	0,11
	25	72	154	21,4
	50	48	171	35,6
AISI 316L P/M	1	350	2,5	0,07
	25	96	125	13,0
	50	48	237	32,9
AISI 304L de colada	1	350	0,045	0,001
	25	350	9,5	0,27
	50	350	201	5,7
AISI 316L de colada	1	350	0,10	0,003
	25	350	3,2	0,09
	50	350	513	14,7

Tabla XXXII. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos en ácido sulfúrico para los aceros objeto de estudio.

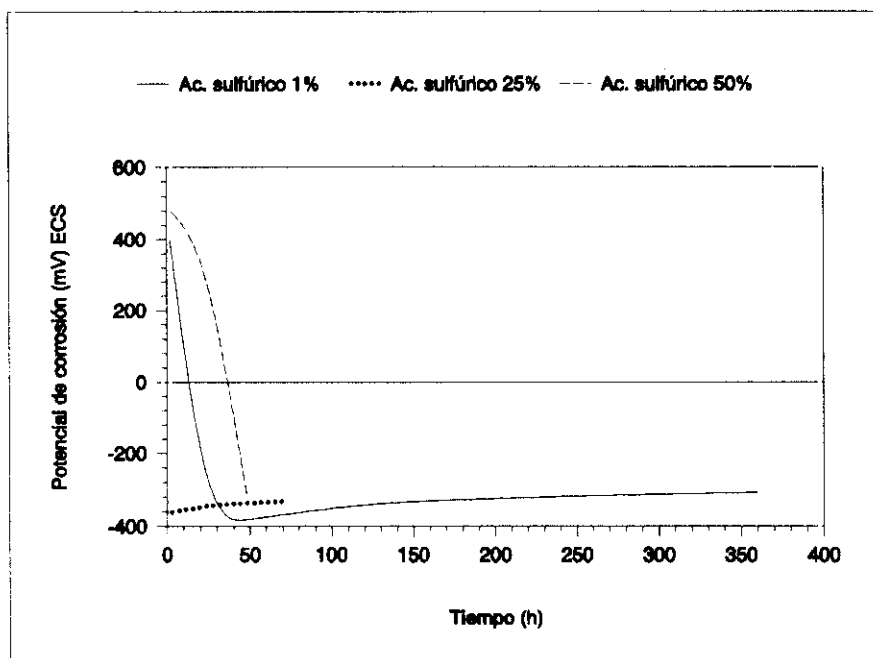


Fig. 150. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

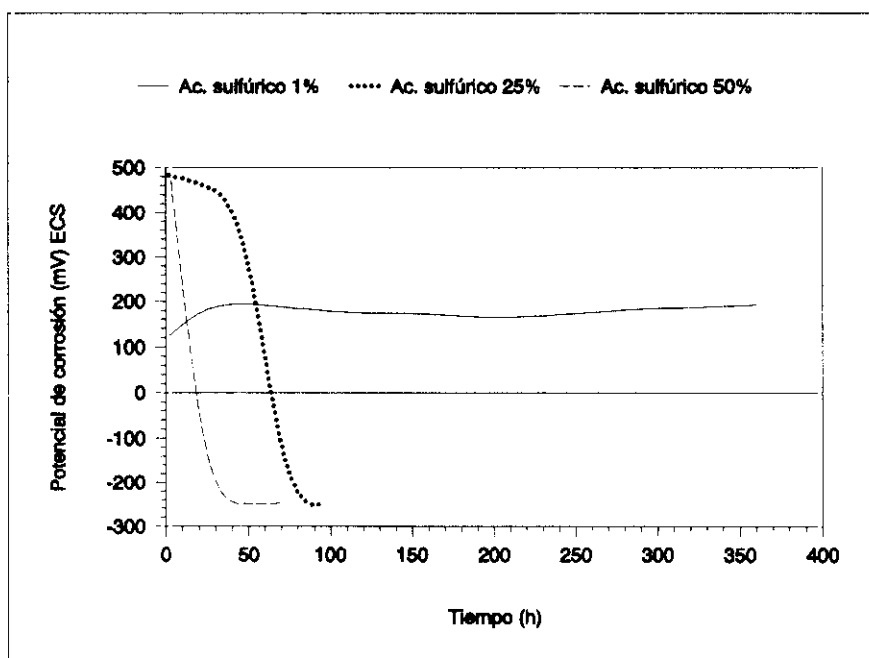


Fig. 151. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

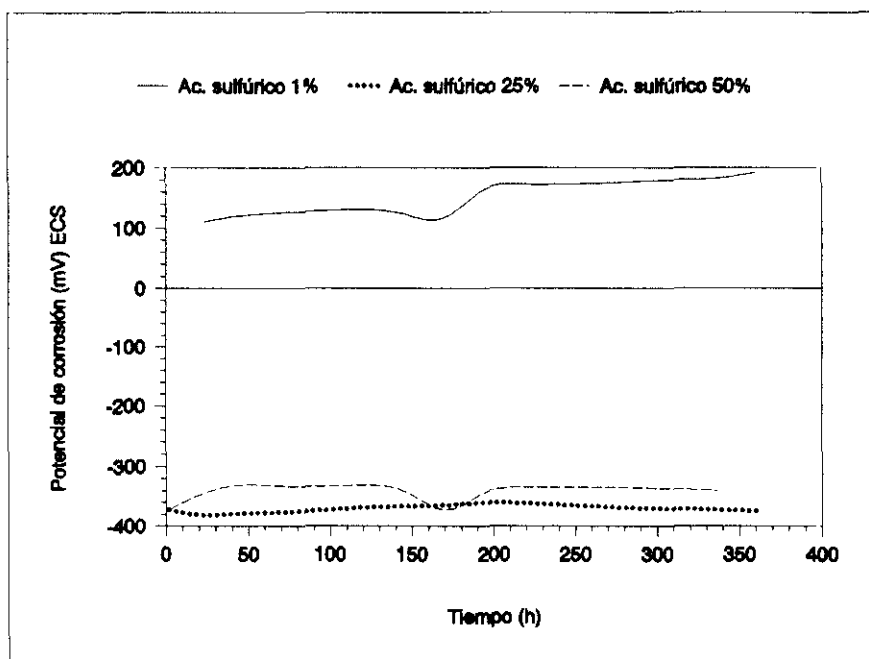


Fig. 152. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

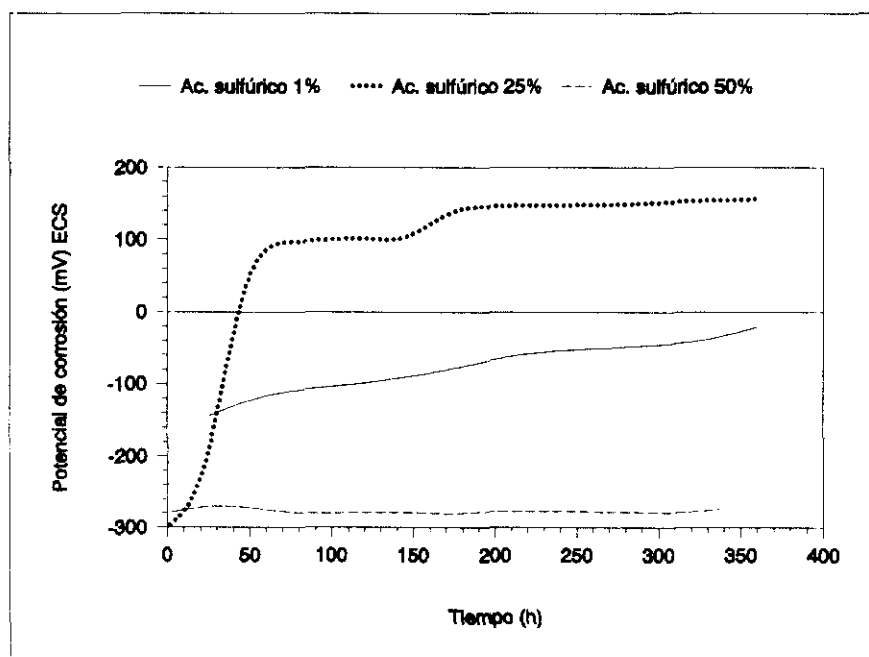


Fig. 153. Variación del potencial de corrosión en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

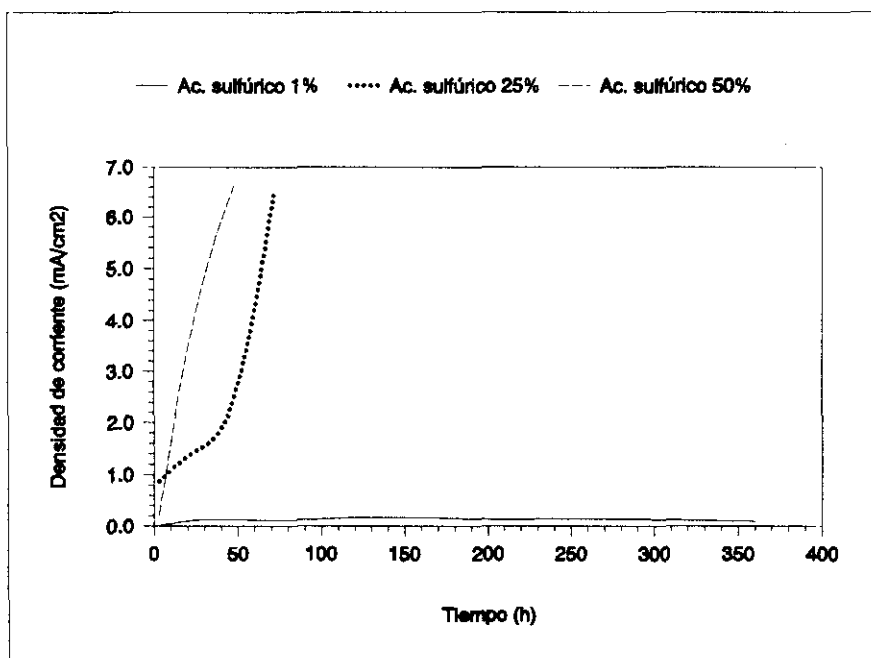


Fig. 154. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

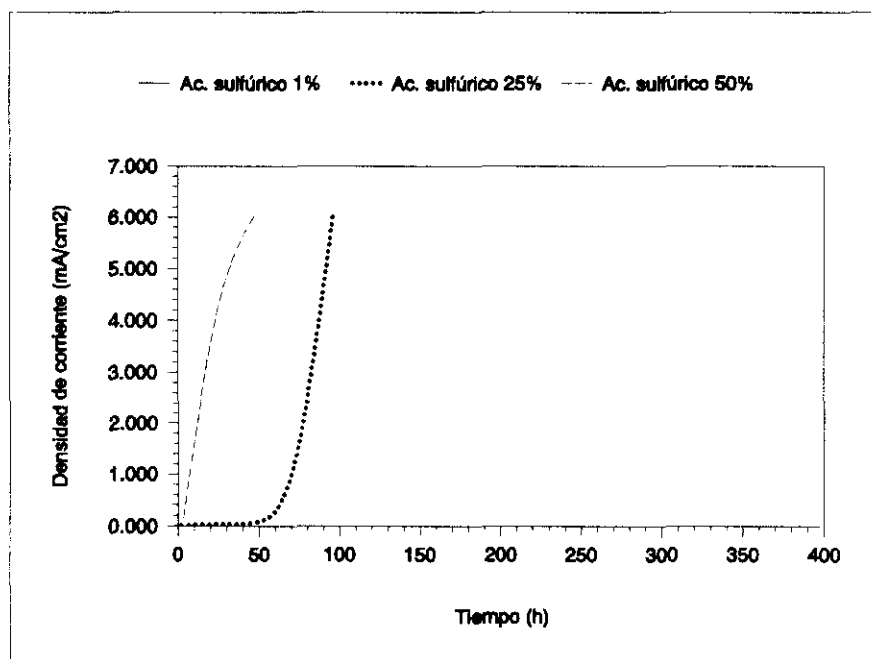


Fig. 155. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

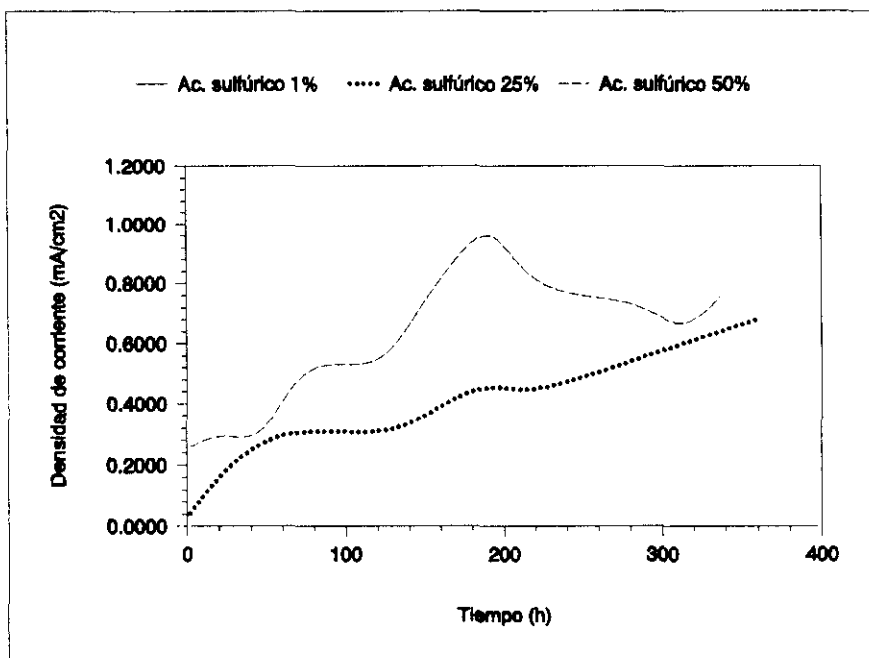


Fig. 156. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

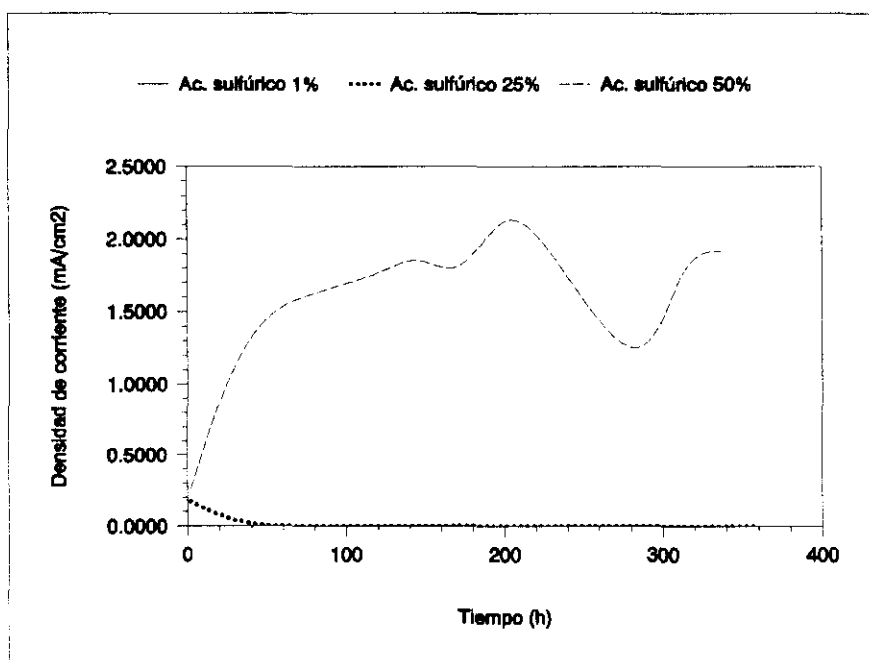


Fig. 157. Variación de la densidad de corriente en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

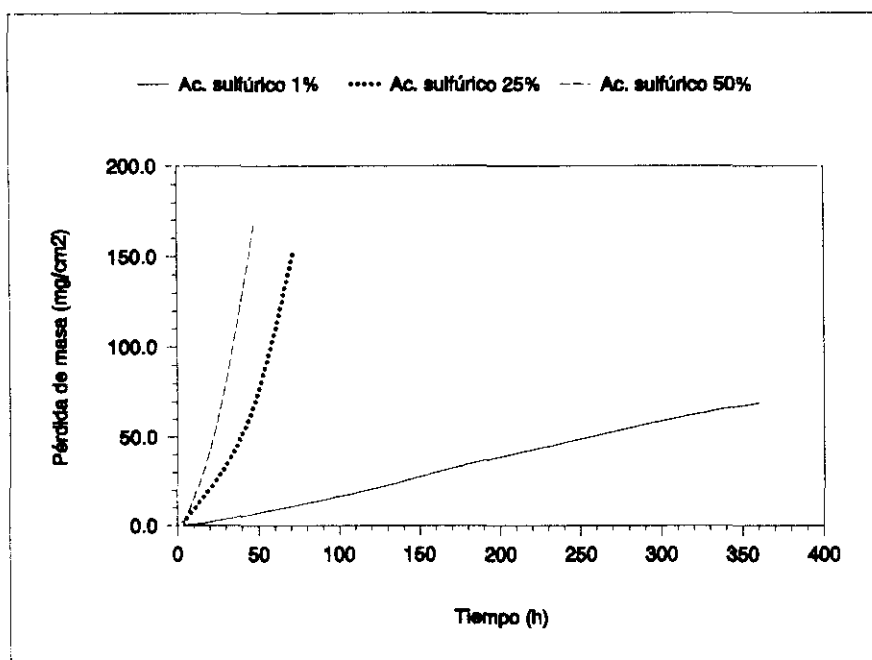


Fig. 158. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L P/M.

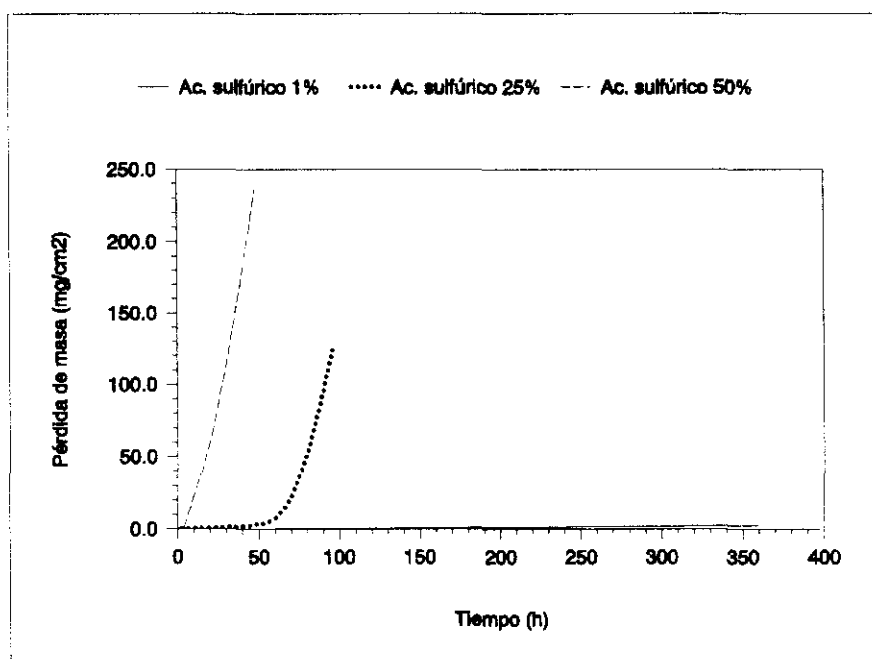


Fig. 159. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L P/M.

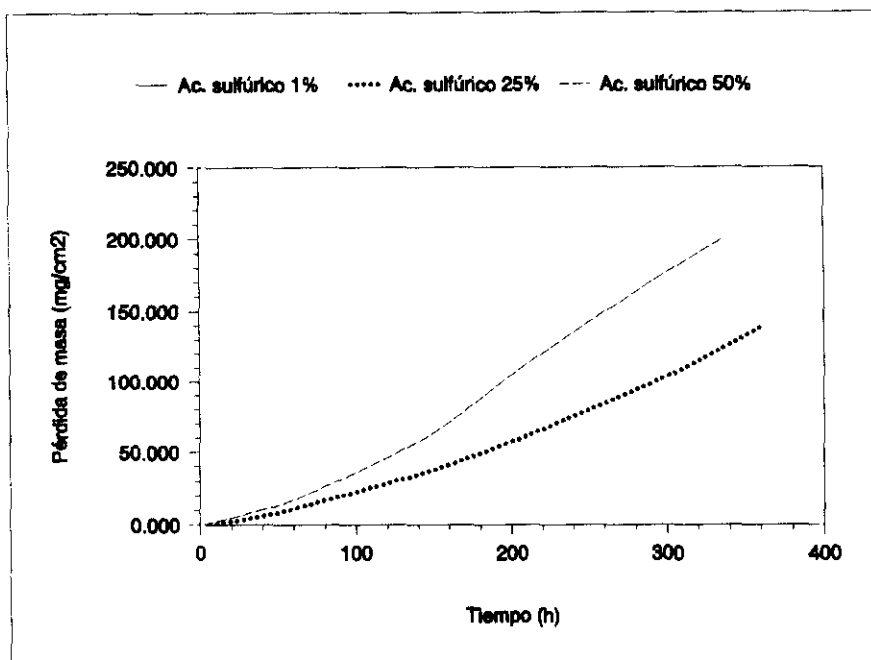


Fig. 160. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 304L de colada.

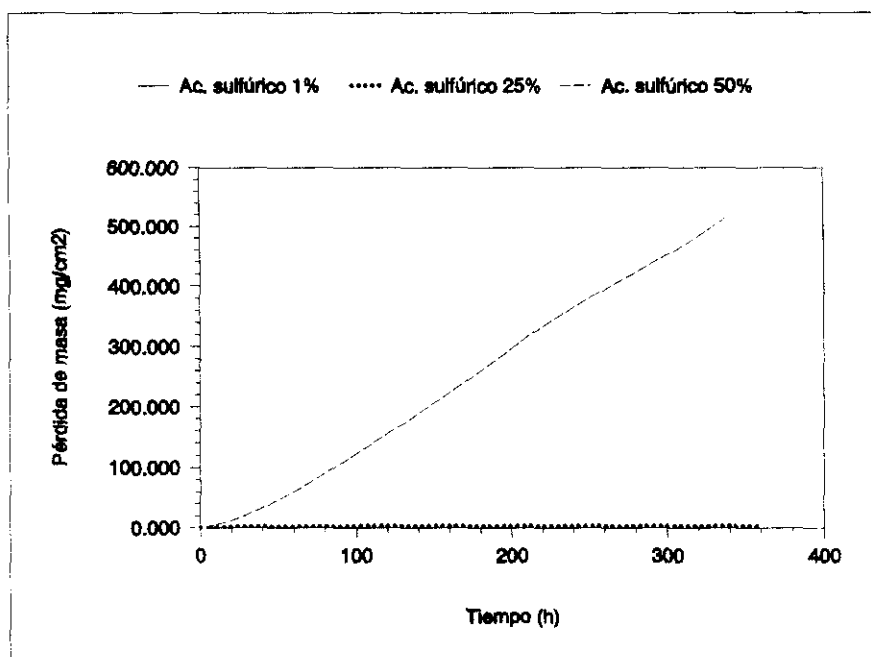


Fig. 161. Variación de la pérdida de masa en función del tiempo para el AISI 316L de colada.

Leyes cinéticas del proceso de corrosión.

A continuación se exponen las ecuaciones matemáticas que rigen el proceso de corrosión se calculan a partir de los datos de densidad de corriente y la ecuación :

$$v_{\text{corr}} = 0,037 i_{\text{corr}} t \text{ Peq} \quad (\text{mg/cm}^2) \quad (28)$$

AISI 304L P/M

$$[\text{sulfúrico}] = 1 \% \quad y = -2,29 + 0,20 t \quad r = 0,9982$$

$$[\text{sulfúrico}] = 25 \% \quad y = 0,23 t^{1,5}; t < 72 \text{ h} \quad r = 0,9959$$

$$[\text{sulfúrico}] = 50 \% \quad y = 7 \times 10^{-3} t^{2,7}; t < 48 \text{ h} \quad r = 0,9902$$

AISI 316L P/M

$$[\text{sulfúrico}] = 1 \% \quad y = -0,06 + 7 \times 10^{-3} t \quad r = 0,9965$$

$$[\text{sulfúrico}] = 25 \% \quad y = 0,04 e^{0,08t}; t < 76 \text{ h} \quad r = 0,9380$$

$$[\text{sulfúrico}] = 50 \% \quad y = 0,02 t^{2,4}; t < 48 \text{ h} \quad r = 0,9962$$

AISI 304L de colada

$$[\text{sulfúrico}] = 1 \% \quad y = - 3,3 \times 10^{-3} + 1,3 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9945$$

$$[\text{sulfúrico}] = 25 \% \quad y = 0,01 t^{1,6} \quad r = 0,9962$$

$$[\text{sulfúrico}] = 50 \% \quad y = 0,08 t^{1,3} \quad r = 0,9981$$

AISI 316L de colada

$$[\text{sulfúrico}] = 1 \% \quad y = - 3,8 \times 10^{-3} + 2,6 \times 10^{-4} t \quad r = 0,9945$$

$$[\text{sulfúrico}] = 25 \% \quad y = 0,23 t^{0,5} \quad r = 0,8771$$

$$[\text{sulfúrico}] = 50 \% \quad y = 0,13 t^{1,5} \quad r = 0,9961$$

En general se observan leyes cinéticas con pendientes que aumentan al aumentar la concentración de ácido, acentuándose este comportamiento al pasar del 1 al 25 %. Para los aceros pulvimetalúrgicos a las concentraciones de 25 y 50% de ácido sulfúrico, sólo se han calculado las cinéticas para tiempos menores de 72 y 48 horas respectivamente, pasando de cinéticas lineales al 1% a potenciales cuyo exponente aumenta al aumentar la concentración de ácido.

En la tabla XXXIII se muestran los datos obtenidos para los distintos materiales sometidos a la acción del ácido sulfúrico mediante ensayos electroquímicos y gravimétricos. En este caso los ensayos gravimétricos de los aceros preparados por colada si se han podido determinar con fiabilidad (pérdidas de masa superiores al límite de detección de la balanza) y por tanto se reflejan en la tabla. Para los aceros pulvimetalúrgicos se refleja el tiempo

de ensayo para los ensayos electroquímicos. El signo (-) representa destrucción total de la probeta al finalizar el ensayo. El signo (*) indica que debido a ser muy pequeña la diferencia en masa entre el estado inicial y el final, la medida está dentro del margen de error de la balanza.

En general la velocidad de corrosión aumenta al aumentar la concentración de ácido. Los valores de los ensayos electroquímicos en este caso no son muy significativos, debido a que al ser la corrosión tan elevada, el área expuesta de la probeta cambia continuamente y cada vez hay más superficie activa.

Estos valores indican que los aceros pulvimetalúrgicos no deben utilizarse en ácido sulfúrico con concentraciones del 25 al 50%, y el AISI 304L P/M con precaución al 1%. El acero AISI 304L preparado por colada no debe utilizarse con concentraciones del 50% y con precaución al 25%. El AISI 316L de colada tiene buen comportamiento frente a la corrosión cuando la concentración es menor del 25%.

Material	[Ácido] (%)	Tiempo de ensayo (h)	Electroquímica	Gravimétrica
AISI 304L P/M	1	350	0,11	5,8
	25	48	12,7	-
	50	48	0,52	-
AISI 316L P/M	1	350	0,005	0,003
	25	72	1,1	0,49
	50	72	32,9	-
AISI 304L de colada	1	350	0,001	0,002
	25	350	0,27	15,9
	50	350	5,7	20
AISI 316L de colada	1	350	0,003	*
	25	350	0,09	0,51
	50	350	14,7	27

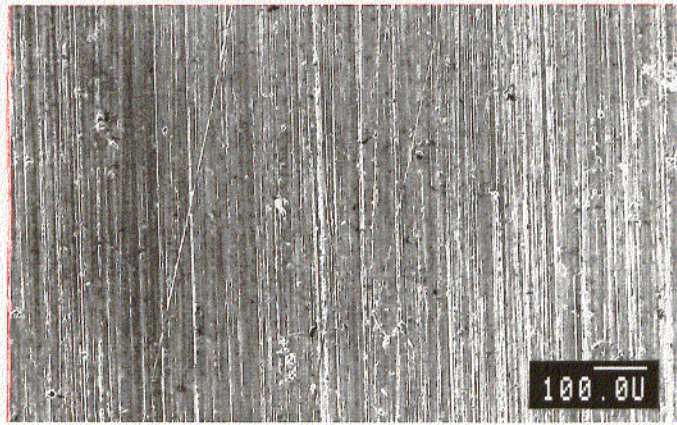
Tabla XXXIII. Pérdidas de masa calculadas mediante ensayos electroquímicos en ácido sulfúrico para los aceros objeto de estudio.

4.4.3. Estudio metalográfico.

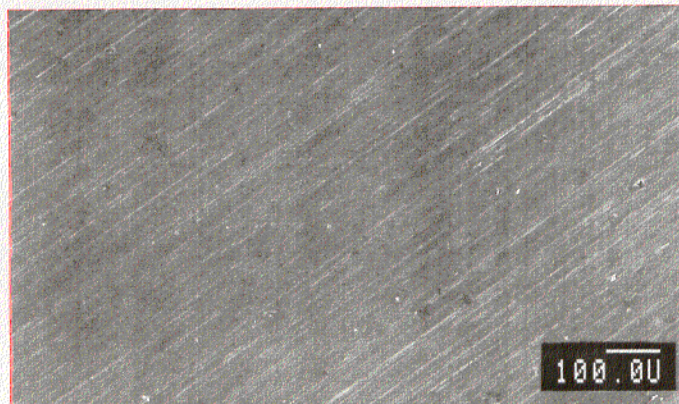
Al finalizar los ensayos, las muestras fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido para poder establecer la morfología del ataque comparativamente entre los materiales convencionales (de colada) y los pulvimetalúrgicos.

La figura 162 muestra el AISI 304L P/M sometido a la acción del ácido fosfórico. En la figura 163 se observa que al aumentar la concentración de ácido se hace más severo el ataque para el AISI 316L P/M . El diferente comportamiento de los aceros preparados por colada se muestra en las figuras 164-165, que representan las microestructuras del acero AISI 304L y AISI 316L respectivamente, sometidos a la acción del ácido fosfórico, donde apenas hay presencia de ataque en las microestructuras observadas, lo que indica buen comportamiento frente a la corrosión de los aceros de colada en este medio.

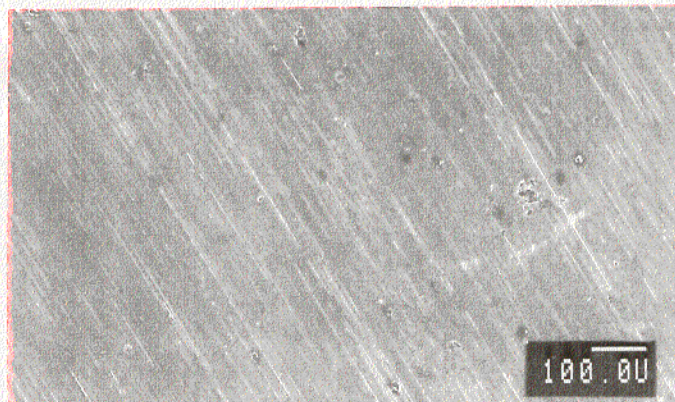
En la figura 166 se observa como el ataque ya se pone de manifiesto para concentraciones de ácido sulfúrico al 1 % para los aceros obtenidos por vía pulvimetalúrgica. Las microestructuras del acero AISI 304L de colada muestran como se acentúa el ataque para concentraciones superiores al 1 %, mostrando un ataque generalizado y severo del material (figura 167). Las microestructuras del AISI 316L obtenido por colada se muestran en la figura 168, donde el mayor grado de ataque se presenta para concentraciones del 50 %. Al aumentar la concentración de ácido al 25 %, desaparece el acabado superficial de la probeta, presentando una microestructura dendrítica típica de los productos de colada.



a)

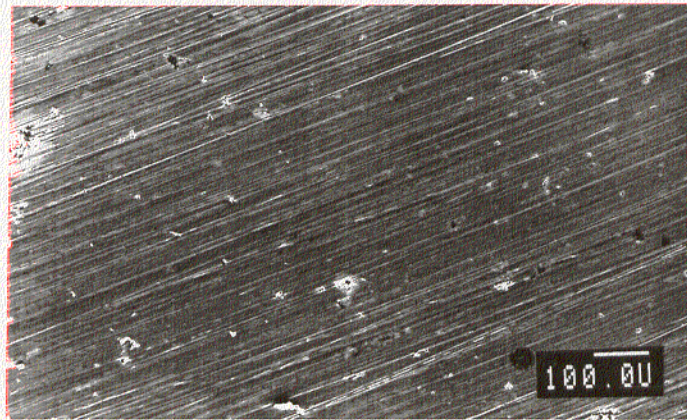


b)

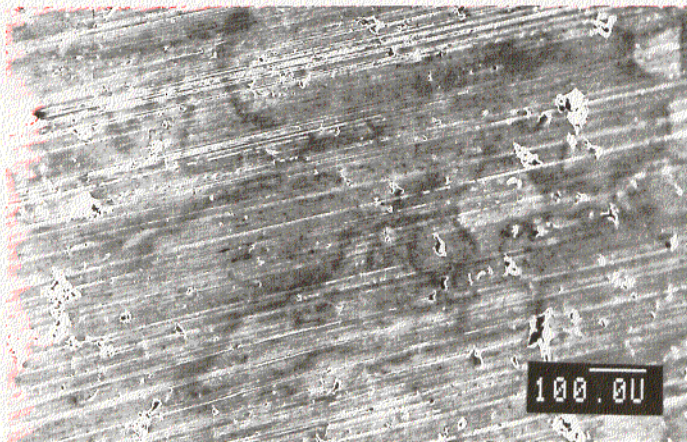


c)

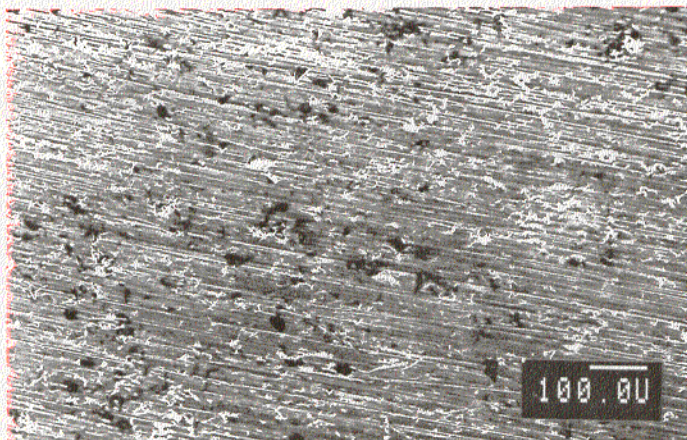
Fig. 162. Microestructura del acero AISI 304L P/M sometido a la acción del ácido fosfórico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50%.



a)

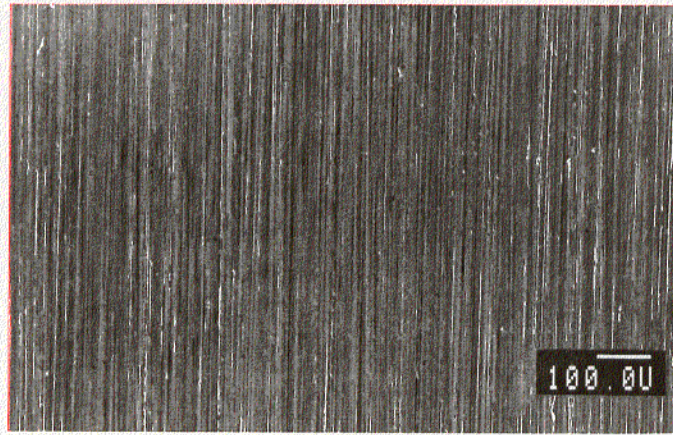


b)

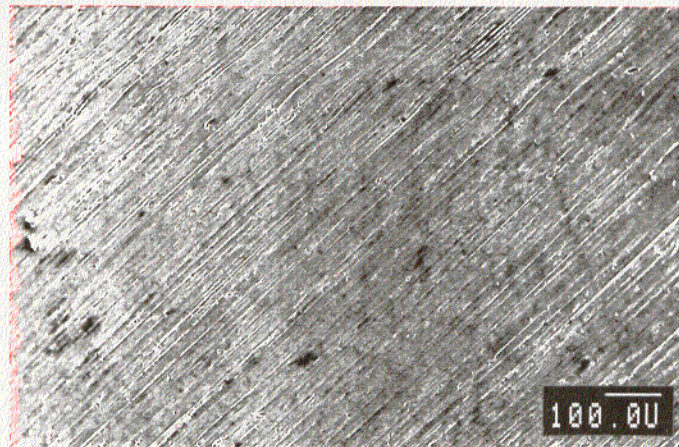


c)

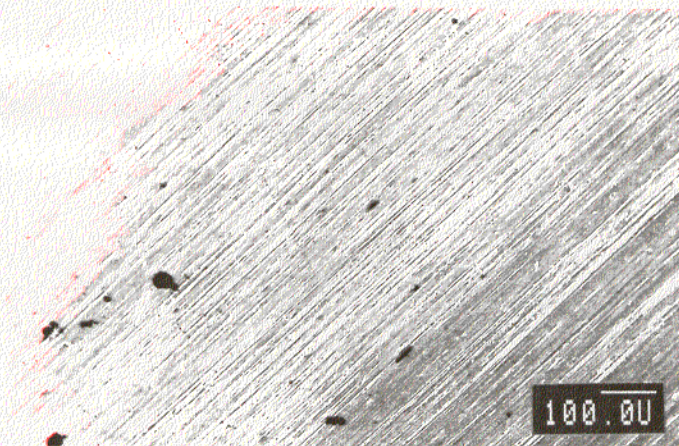
Fig. 163. Microestructura del acero AISI 316L P/M sometido a la acción del ácido fosfórico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

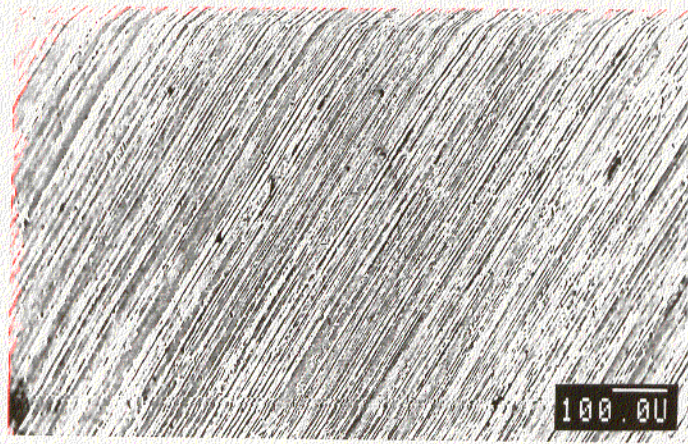


b)

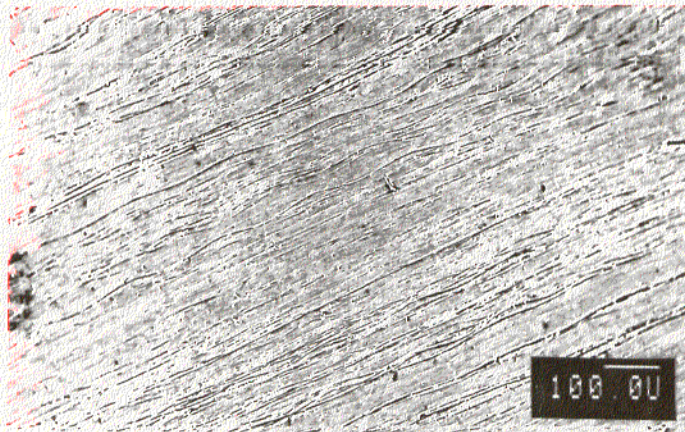


c)

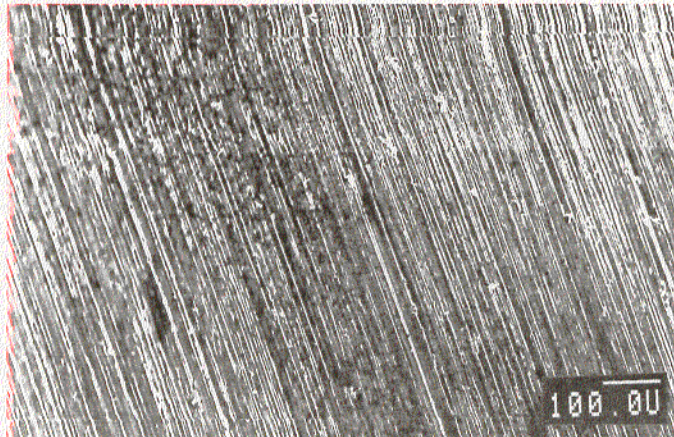
Fig. 164. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido a la acción del ácido fosfórico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)

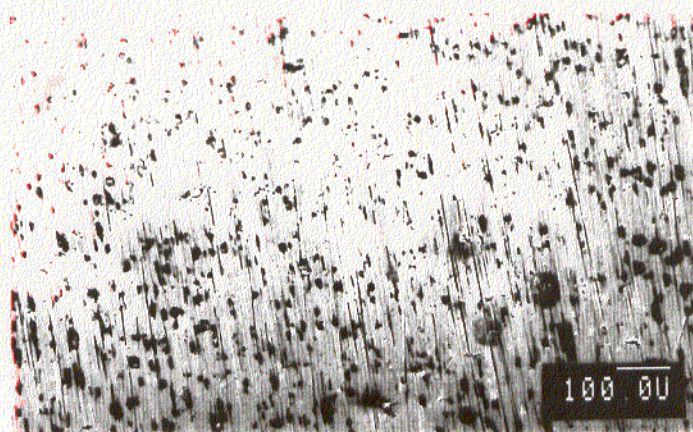


b)

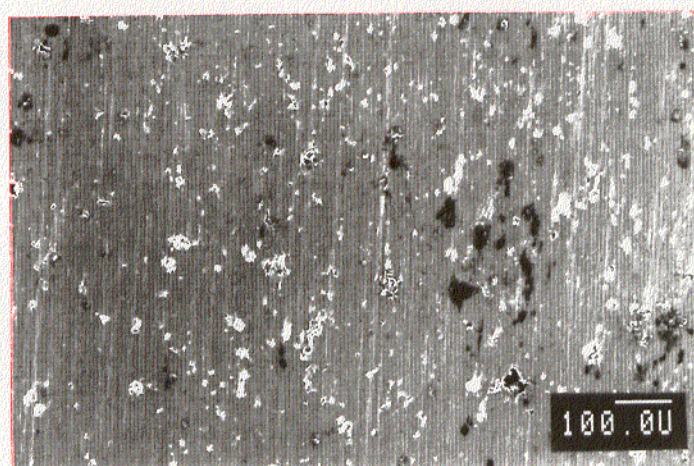


c)

Fig. 165. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido a la acción del ácido fosfórico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.

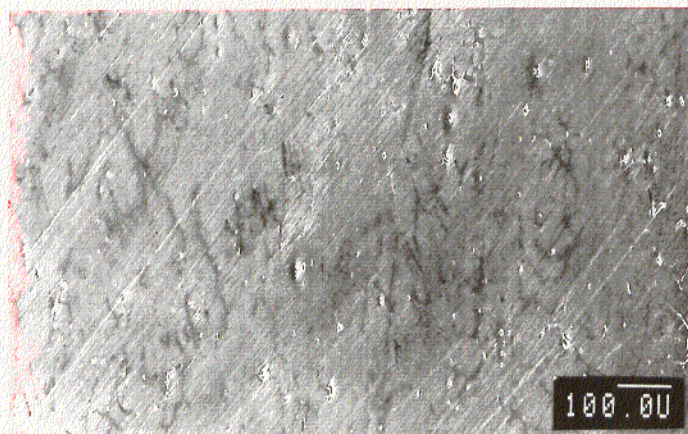


a)

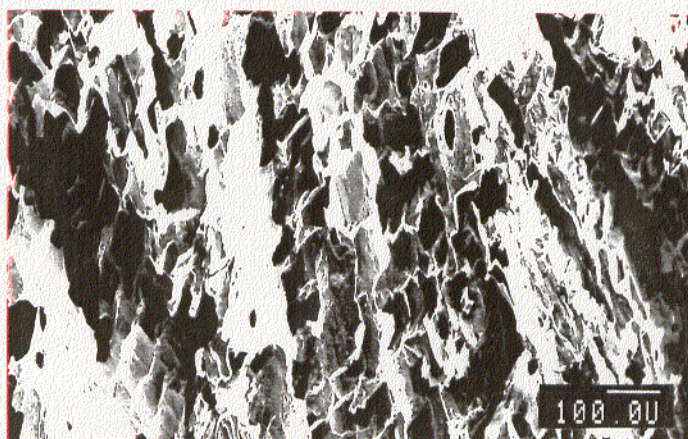


b)

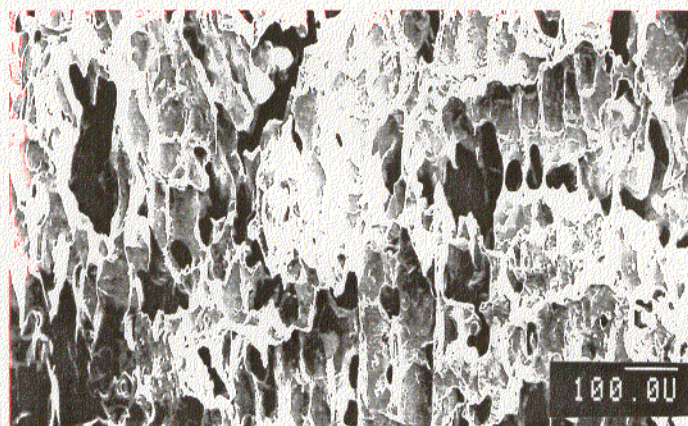
Fig. 166. Microestructuras de los aceros pulvimetalúrgicos sometidos a la acción del ácido sulfúrico al 1 % durante 350 horas a 298 K. a) AISI 304L P/M; b) AISI 316L P/M.



a)

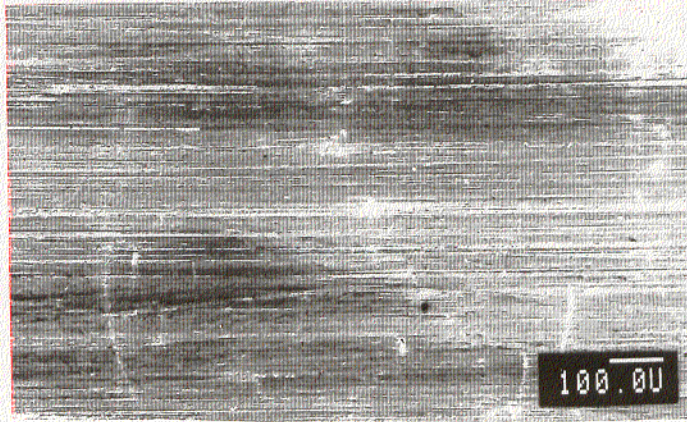


b)

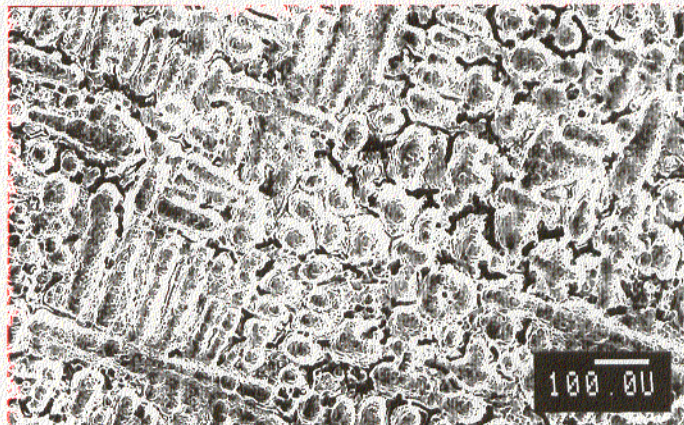


c)

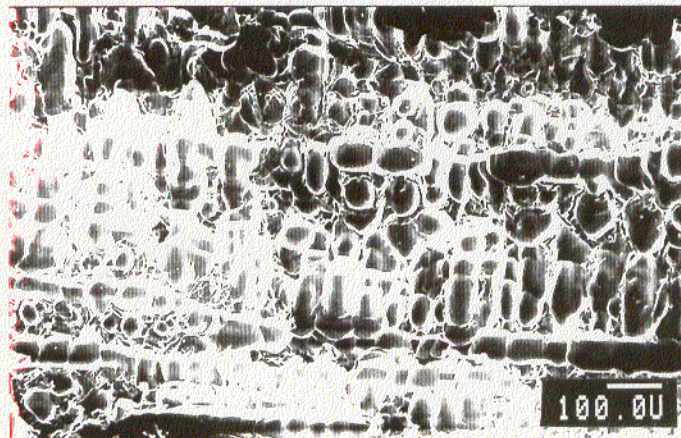
Fig. 167. Microestructura del acero AISI 304L de colada sometido a la acción del ácido sulfúrico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.



a)



b)



c)

Fig. 168. Microestructura del acero AISI 316L de colada sometido a la acción del ácido sulfúrico durante 350 horas a 298 K. a) 1 %; b) 25 % y c) 50 %.

5. CONCLUSIONES

5.1. CONCLUSIONES DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIOS CLORURADOS.

a) CLORURO SÓDICO AL 3%.

1. El AISI 304L P/M tiene una velocidad de corrosión tres veces mayor que el AISI 316L P/M y ocho veces superior a los aceros preparados por colada, como consecuencia de la mayor estabilidad de la capa pasiva en medios clorurados, en presencia de molibdeno como elemento aleante. En los aceros pulvimetalúrgicos sólo se observa corrosión localizada en los poros. En este medio es donde menos diferencias se han encontrado entre los aceros preparados por colada y los pulvimetalúrgicos.

b) CLORURO FÉRRICO.

1. El acero AISI 304L obtenido por vía pulvimetalúrgica muestra para todas las condiciones de ensayo en FeCl_3 ataque generalizado, como consecuencia de procesos de corrosión múltiple en resquicios en las áreas que limitan los poros y en determinadas regiones de contacto entre las partículas de polvo.
2. El acero AISI 316L obtenido por vía pulvimetalúrgica presenta ataque generalizado sólo en el ensayo normalizado (concentración de FeCl_3 0,41 M y temperatura de 323 K). En todas las demás condiciones ensayadas, se observa ataque localizado sólo en las zonas que limitan los poros.

Probablemente como consecuencia de la aparición del fenómeno de transpasivación, con la consiguiente disolución de la capa pasiva en las condiciones más oxidantes (0,41 M de FeCl_3 y 323 K).

3. Los aceros inoxidables preparados por pulvimetalurgia en contacto con soluciones de FeCl_3 , no presentan corrosión por picaduras, o al menos el fenómeno de picadura queda enmascarado como consecuencia del fuerte ataque por resquicio. El comportamiento por tanto es diferente a los aceros inoxidables preparados por colada.
4. La velocidad de corrosión aumenta tanto al hacerlo la concentración de FeCl_3 como la temperatura. Este aumento es más significativo en los materiales obtenidos por colada que para los pulvimetalúrgicos, como consecuencia de los diferentes mecanismos de ataque ya descritos.

5.2. CONCLUSIONES DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

1. El mecanismo de oxidación para los aceros pulvimetalúrgicos, se favorece por la llegada del oxígeno a través de la estructura porosa del material hasta el interior del poro, lo que aumenta la superficie de reacción sólido-gas.
2. Las leyes cinéticas calculadas para el AISI 304L P/M son de tipo logarítmico, y la constante de la ley cinética aumenta con la temperatura, como consecuencia del aumento en los coeficientes de difusión en estado sólido de catión metálico y anión oxígeno, a través de la capa de óxido formada.
3. A bajas temperaturas relativas (473 y 673 K), las leyes cinéticas encontradas para el AISI 316L P/M son de tipo logarítmico, y las constantes son mayores que para el AISI 304L P/M. A temperaturas superiores (873 y 1073 K) el comportamiento es de tipo parabólico. El tránsito de cinética logarítmica a parabólica, se interpreta en función del aumento en el número de vacantes en equilibrio con posiciones reticulares, ocupadas en la estructura cristalina del óxido y el consiguiente crecimiento de los coeficientes de difusión de los iones. En todos los casos las constantes cinéticas son mayores (del orden de cinco veces superior) en los materiales pulvimetalúrgicos que en los obtenidos por colada.

5.3. CONCLUSIONES DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN EN MEDIOS ÁCIDOS A 298 K.

a) ÁCIDO ACÉTICO.

Para una concentración de ácido del 1%, el acero AISI 304L P/M presenta velocidades de corrosión semejantes al AISI 316L P/M y cuatro veces mayor que los aceros preparados por colada. Al aumentar la concentración las diferencias se acentúan notablemente entre los aceros pulvimetalúrgicos, siendo tres veces superior para el AISI 304L con relación al AISI 316L al 50% de ácido y casi 20 veces mayor que el preparado por colada. De acuerdo con los criterios mayoritariamente aceptados y a la vista de los datos de velocidad de corrosión obtenidos, tanto los aceros preparados por vía pulvimetalúrgica como los preparados por colada pueden ser utilizados en el intervalo de concentraciones del 1 al 50% en peso de ácido acético a 298 K con resultados satisfactorios.

b) ÁCIDO FÓRMICO.

Para una concentración de ácido del 1% en peso, la velocidad de corrosión del AISI 304L P/M es cuatro veces superior a la del AISI 316L P/M y cuarenta veces superior a los de colada. Al ser este medio el más agresivo de los ácidos orgánicos utilizados, al aumentar la concentración aumentan las diferencias entre los aceros pulvimetalúrgicos y los de colada, llegando a ser casi 300 veces mayor la velocidad de corrosión del 304L P/M con respecto a los de colada y cinco veces superior al 316L P/M al 50% de concentración de ácido. El acero AISI 304L P/M presenta una resistencia a la corrosión limitada

para concentraciones del 1% y su uso debe ser evaluado en cada caso, y no es recomendable su empleo al 25 y 50% de ácido. El AISI 316L pulvimetalúrgico y los aceros preparados por colada pueden utilizarse sin limitaciones en el intervalo de concentraciones estudiado.

c) ÁCIDO LÁCTICO.

La velocidad de corrosión aumenta con la concentración para todos los aceros ensayados, y se obtienen valores ligeramente superiores para el AISI 304L P/M con relación al AISI 316L P/M. Estos valores son siempre mayores que los obtenidos para los aceros preparados por colada. El acero AISI 304L P/M puede utilizarse en contacto con ácido láctico al 1%, pero a concentraciones mayores tiene limitada su utilización. El acero AISI 316L P/M y los aceros preparados por colada pueden utilizarse en ácido láctico a 298 K en el intervalo de concentraciones estudiado.

d) ÁCIDO OXÁLICO.

En este electrólito es donde menos se manifiesta la diferencia entre los dos aceros pulvimetalúrgicos. La velocidad de corrosión aumenta al aumentar la concentración de ácido y es del orden de cuarenta veces mayor que la obtenida para los aceros preparados por colada. Los dos aceros pulvimetalúrgicos tienen limitada su resistencia a la corrosión en ácido oxálico a las concentraciones ensayadas a 298 K, debido a ello su utilización debe estudiarse en cada caso. Por el contrario los aceros preparados por colada presentan una buena resistencia a la corrosión en este medio.

e) ÁCIDO FOSFÓRICO.

Las velocidades de corrosión para el AISI 304L P/M son en todos los casos superiores al AISI 316L P/M y cuarenta veces mayores que las calculadas para los aceros preparados por colada. El acero AISI 304L P/M tiene limitada su utilización en este medio a todas las concentraciones ensayadas. El acero AISI 316L P/M sólo puede usarse con garantías para la concentración del 1% de ácido. A mayores concentraciones debe estudiarse cada caso individualmente. Los aceros preparados por colada pueden utilizarse en todo el intervalo de concentraciones ensayado a 298 K.

f) ÁCIDO SULFÚRICO.

En este medio de ensayo se han obtenido las mayores diferencias entre los aceros preparados por colada y los pulvimetalúrgicos. El AISI 304L P/M sufre ataque severo a concentraciones del 25 y el 50% de ácido al igual que el AISI 316L P/M al 50%. A concentraciones del 1% de ácido la velocidad de corrosión es 20 veces menor para el AISI 316L P/M con relación al AISI 304L P/M. El acero AISI 304L P/M tiene limitado su uso para concentraciones del 1% y no debe utilizarse a concentraciones del 25 y 50% en peso de ácido. El acero AISI 316L P/M puede utilizarse para concentraciones del 1% pero no debe emplearse a concentraciones del 25 y 50%. El AISI 304L obtenido por colada no debe utilizarse a concentraciones del 25% de ácido y superiores. En el caso del AISI 316L de colada la limitación comienza a concentraciones del 50%.

g) En todos los casos, el peor comportamiento en estos medios de los

materiales pulvimetalúrgicos respecto a los obtenidos por colada, se justifica en función del aumento de la concentración local de ácido en el interior de los poros, lo que potencia los fenómenos de hidrólisis que se producen en el interior de la cavidad, originando una elevada concentración de protones y la consiguiente disolución generalizada de la capa pasiva en esa zona. Como consecuencia de ello, se producen pilas activas-pasivas, que actúan conjuntamente con los fenómenos de corrosión en resquicio.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. G. Di Caprio.
Los Aceros Inoxidables.
S.A. Ebrisa, España, 1987.
2. M.A. Streicher.
Stainless steels: Past, present and future.
Stainless Steel '77, Climax Molybdenum Company, London, England,
1977: 1-34.
3. ASM International.
Metals Handbook, Vol. 13, 9th ed., Ohio, USA, 1987.
4. A.L. Schaeffler.
Constitution diagram for stainless steel weld metal.
Metal Progress, Vol. 56 (5), 1949: 680-680B.
5. C.J. Long, W.T. DeLong.
The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal.
Welding Journal, Vol. 52 (7), 1973: 281-290.
6. D. Hilty, T. Kaveny.
Handbook of Stainless Steels.
MacGraw-Hill, New York, USA, 1975: 3.1-3.32.
7. J. Botella
Una aportación al efecto gammágeno del cobre en los aceros
inoxidables 18Cr-8Ni.
Comunicación personal. 1992: 1-15.
8. C.L. Briant.
Grain boundary segregation of phosphorus in 304L stainless steel
(Communication).
Metallurgical Transactions A, Vol. 16A (11), 1985: 2061-2062.
9. E. Snape.
Handbook of Stainless Steels.
MacGraw Hill, New York, USA, 1975: 12.1-12.30.
10. C.L. Briant.
A study of surface segregation in austenitic steels-Factors that control
this segregation, its relation to grain boundary segregation and its use
fulness for interpreting intergranular corrosion data.
Surface and Interface Analysis, Vol. 13 (4), 1988: 209-218.

11. M. Holtzer.
Effect of carbone and silicon on the structure and corrosion resistance of 18Cr-Ni cast steel in concentrated nitric acid solutions.
Weekstoffe und Korrosion, Vol. 41 (1), 1990: 25-29.
12. F.R. Beckitt, B. Bastow, T. Gladman.
Effect of residual elements contents on corrosion resistance of 304L stainless steel in boiling nitric acid (Proc. Conf.).
Stainless Steel '87, York, UK, 1987: 234-246.
13. A.R. Perrin, K.J. Aust.
Intergranular corrosion of high-purity austenitic stainless steels containing silicon additions.
Materials Science and Engineering, Vol. 51 (2), 1981: 165-174.
14. K. Takizawa, Y. Nakayama, K. Kurokawa, H. Imas.
Corrosion of SUS 304 stainless steel containing tin in sulfuric acid.
Corrosion Engineering (Japan), Vol. 37 (12), 1988: 657-654.
15. R.S. Dutta, P.K. De, H.S. Gadiyar.
The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen containing stainless steels.
Corrosion Science, Vol. 34 (1), 1993: 51-60.
16. T.M. Devine, C.L. Briant, J. Drummond.
Mechanism of intergranular corrosion of 316L stainless steel in oxidizing acids.
Scripta Metallurgica, Vol. 14 (11), 1980: 1175-1179.
17. C.L. Briant, P.L. Andressen.
Grain boundary segregation in austenitic stainless steel and its effects on intergranular corrosion and stress corrosion cracking.
Metallurgical Transactions A, Vol. 19A (3), 1988: 495-504.
18. S. Floreen, J.H. Westbrook.
Grain boundary segregation of phosphorus and sulfurs in types 304L and 316L stainless steels and its effect on intergranular corrosion in the Huey test.
Metallurgical Transactions A, Vol. 18A (4), 1987: 691-699.

19. H. Uno, M. Kobayashi, A. Kimura, T. Misawa.
Effect of small amount of alloying elements on the intergranular precipitation behaviour of chromium carbides in austenitic stainless steel (Proc. Conf.).
Stainless Steel '91, Iron and Steel Institute of Japan, Chiba, Japan, Vol. 1, 1991: 288-294.
20. M.A. Streicher.
Effect of heat treatments in the corrosion resistance of stainless alloys.
Corrosion-NACE, Vol. 20 (2), 1964: 57-72.
21. A. Sampaolo.
Reseña analítica sobre el comportamiento de los aceros inoxidables utilizados en contacto con alimentos.
Rassegna Chimica, 6, 1971.
22. F. Skaupy.
Cerámica de los metales.
Ed. Reverté, Barcelona, 1955.
23. J.P. Jernot, J.L. Chermant, R. Meyer.
Different aspects of powder metallurgy.
Materials Technology, Vol. 71 (7-8), 1983: 155-162.
24. A. Malishev.
Tecnología de los metales.
Ed. MIR, Moscú, 1970.
25. P. Molera.
Introducción a la pulvimetalurgia.
Ed. Martínez-Roca, S.A., Barcelona, 1969.
26. C. Aslund and T. Tingskog.
High volumen production of stainless and nickel alloy pipe and bar from gas atomized powder (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, Vol. 3, 1990: 575-582.
27. S.G. Napara-Volgina, E.V. Venglovskaya, L.N. Orlova and L.M. Apininskaya.
Properties of sintered austenitic stainless steel based on different raw materials.
Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 30 (9), 1992: 747-752.

28. G.E. Korth, J.E. Flin, J.V. Burch.
Inert gas atomization of stainless steels. Processing and powder characterization (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Princeton, New Jersey, USA,
Vol. 3, 1990: 49-63.
29. J.J. Dunkley.
The production of metals powders by water atomization.
Powder Metallurgy International, Vol. 10 (1), 1978: 38-45.
30. R.F. Cheney, E.R. Seidel.
Production of rapidly solidified ultrafine metal and ceramic powders.
Metal Powder Report, Vol. 45 (1), 1990: 43-46.
31. G. Gasc, P. Braconi.
Magnetic susceptibility of an atomized 304L stainless steel powder:
particle size effect.
Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 23A (10),
1992: 2917-2921.
32. D. Peckner, I.M. Bernstein.
Powder Metallurgy of Stainless Steel.
Handbook of Stainless Steels, Mac Graw Hill, New York, USA, 1978.
33. L. Nyborg.
Oxidation of powder surfaces during the atomization of high-alloyed
steel.
Metal Powder Report, Vol. 44 (1), 1989: 32-34.
34. P. Bracconi, G. Gasc.
Surface characterization and reactivity of nitrogen atomized 304L
stainless steel powder.
Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 25A (3), 1994: 509-520.
35. R.N. Wright, J.C. Bae, T.F. Kelly, J.E. Flinn, G. E. Korth.
Microstructure and phase relationship in rapidly solidified type 304
stainless steel powders.
Metallurgical Transactions, Vol. 19A (10), 1988: 2399-2405.
36. R.N. Wright, G.E. Korth, J.E. Flinn.
Particle bonding annealing response and mechanical properties of
dynamically consolidated type 304 stainless steel powders.
Metallurgical Transactions, Vol. 20A (11), 1989: 2449-2457.

37. B.H. Rabin, G.R. Smolik, G.E. Korth.
Characterization of entrapped gases in rapidly solidified powders.
Materials Science & Engineering, Vol. A124 (1), 1990: 1-7.
38. S.N. Malhotra, A. Mohan, P. Ramakrishnan.
Effect of sintering parameters on pore-morphology and corrosion resistance behaviour of sintered 316L stainless steels.
Transactions of Powder Metallurgy Association of India, Vol. 17, 1990: 33-42.
39. Norma ASTM B 212-89.
Test method for apparent density of free-flowing metal powders.
40. Norma MPIF standard 04, revised 1985.
Determination of apparent density of free-flowing metal powders.
41. Norma ASTM B 213-90.
Test method for flow rate of metal powders.
42. Norma MPIF standard 03, revised 1985.
Determination of flow rate of free-flowing metal powders using the Hall apparatus.
43. Norma MPIF standard 05, revised 1985.
Determination of sieve analysis of metal powders.
44. Norma ASTM B 214-90.
Test method for sieve analysis of granular metal powders.
45. Norma MPIF standard 45, revised 1988.
Determination of compactibility (compressibility) of metal powders.
46. Norma ASTM B231-90.
Test method for compressibility of metal powders in uniaxial compactation.
47. J. Beuers, E. Lange, M. Poniatowski.
Injection molding of metal- powders a new forming method.
Metallurgist, Vol. 43 (10), 1989: 963-967.
48. Y. Arakida.
Trend of the development on powder injection molding techniques.
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 37 (5), 1990: 577-582.

49. K.D. Christian, V.M. Ocheretyansky.
Parts production by the injectAMAX metal injection molding process (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Pittsburgh, PA, USA, Vol. 3, 1990: 415-422.
50. J. Takekawa.
Injection molding of stainless steel powders.
Journal of the Japan Society of Powder Metallurgy, Vol. 35 (7), 1988: 641-645.
51. C.P. Ashdown, P.K. Domalavage.
Ultrafine alloy powder for injection molding (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, San Diego, California, USA, Vol. 3, 1989: 45-50.
52. R.T. Fox, D. Lee, M.K. Bulger, R.M. German.
Evaluation of injection molded stainless steel powders (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Pittsburgh, PA, Vol. 3, 1990: 359-373.
53. Y. Kiyota, J. Ohta, I. Sakurada, H. Ohtsubo, S. Takajo.
Properties of metal injection molded stainless steels and Fe-Co alloys (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, Vol. 3, 1990: 455-467.
54. E.R. Andreotti.
Experience with metal injection molding using the rivers process (Thermal treatments and properties).
Industrial Heating, Vol. 55 (9), 1988: 38-41.
55. Norma MPIF, standard 15, revised 1990.
Determination of green strength of compacted metal powder specimens.
56. T. Tunberg, L. Nyborg, C.X. Liu.
Enhanced vacuum sintering of water-atomized austenitic stainless steel powder by carbon addition.
Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, San Francisco, California, USA, Vol 3, 1992: 383-395.

57. V. Arnhold.
Actual state of high temperature sintering: properties and economics (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, San Diego, California, USA, Vol. 3, 1989: 175-186.
58. C. Lall.
Fundamentals of high temperature sintering. Applications to stainless steels and soft magnetic alloys.
International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 27 (4), 1991: 315-321.
59. M. Tsuda, H. Kyogoku.
Effect of sintering conditions on the mechanical properties of SUS304L sintered powder made by injection moldings.
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 38 (4), 1991: 523-528.
60. A. Al-Tounsi, M.S.J. Hashmi.
Effect of sintering temperature on the densification, shrinkage and compressive strength of stainless steel 300 series (Proc. Conf.).
Journal of Materials Processing Technology, Vol. 37, (1-4), 1993: 551-557.
61. P. Lindskog.
Influence of Powders on the Properties of PM Steels.
Metal Powder Report, Vol. 47 (1), 1992: 32-37.
62. H.D. Ambs.
Machinability studies on sintered stainless steel (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Chicago, Illinois, USA, Vol.3, 1991: 89-100.
63. M. Eisenmann, A. Fisher, H. Leismann, R. Sicken.
P/M composites for porous applications (Proc. Conf.).
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, Orlando, Florida, USA, Vol. 21, 1988: 637-651.
64. R. Gold.
The growing interest in P/M stainless steel.
Precision Metal, Vol. 3 (3), 1982: 31-38.

65. J.S. Agapiou, G.W. Halldin, M.F. De Vries.
On the machinability of powder metallurgy austenitic stainless steels.
Journal of Engineering for Industry, Transactions ASME, Vol. 110 (4),
1989: 339-343.
66. A. Palfalvi, I. Vida-Simiti, I. Chicinas, L. Szabo, L. Magyarosy.
Influence of porosity on the mechanical characteristics of sintered
porous stainless sheets.
Powder Metallurgy International, Vol. 20 (4), 1988: 16-19.
67. V. Chiaverini, G. Jeszensky.
Sintered Stainless Steel (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, San
Francisco, California, USA, Vol. 5, 1992: 359-372.
68. W.E. Jones.
US stainless steel PM status and developments.
Powder Metallurgy, Vol. 24 (2), 1981: 101-105.
69. J.H. Reinshagen, A.J. Neupaver.
Fundamentals of P/M stainless steels (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, San Diego, California, USA,
Vol. 2, 1989: 283-295.
70. M.Y. Nazmy, W. Karner, A.A. Al-Gwaiz.
Corrosion behavior of P/M and conventionally made 316-L stainless
steel.
Journal of Metals, Vol. 30 (6), 1978: 14-19.
71. M.M. Amin.
Austenitic Stainless Steel by powder metallurgy, promises and
problems.
PMAI Newsletter, Vol. 10 (4), 1984: 18-24.
72. R.L. Sands, G.F. Bidmead, D.A. Oliver.
The corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel (Proc.
Conf.).
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, New York, Vol.
2, 1966: 73-83.

73. E. Angelini, P. Bianco, F. Rosalino, M. Rosso, G. Scavino.
Corrosion behaviour of sintered austenitic stainless steels in sulphate and choline media.
12th International Corrosion Congress, NACE, Houston, Texas, USA, 1993: 1154-1169.
74. M.H. Tikkanen.
Corrosion resistance of sintered P/M stainless steel and possibilities of increasing it.
Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 11 (5), 1982: 211-215.
75. R.F. Palmateer, K.M. Kulkarni.
Corrosion resistance of full density sintered 316 SS (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Chicago, Illinois, USA, Vol. 5, 1991: 79-90.
76. K.H. Moyer, W.R. Jones.
Stainless steels for improved corrosion resistance (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Chicago, Illinois, USA, Vol. 4, 1991: 145-158.
77. E. Otero, A. Pardo, E. Sáenz, V. Utrilla, P. Hierro, F.J. Pérez.
Pitting corrosion behaviour of the 304L stainless steel obtained by metallurgy.
10th European Corrosion Congress, Sociedad Española de Química Industrial, Barcelona, España, 1993: 1115-1122.
78. E. Otero, A. Pardo, V. Utrilla, E. Sáenz, F.J. Pérez.
Estudio del comportamiento a la corrosión en FeCl_3 del acero inoxidable austenítico 304L preparado por vía pulvimetalúrgica.
Revista de Metalurgia, Vol. 29 (6), 1993: 356-361.
79. E. Otero, A. Pardo, V. Utrilla, E. Sáenz, F.J. Pérez.
Localized corrosion phenomena study in AISI 304L and 316L stainless steels prepared by powder metallurgy.
12th International Corrosion Congress, NACE, Houston, USA, Vol. 3B, 1993: 2037-2044.
80. E. Otero, A. Pardo, M.V. Utrilla, E. Sáenz, F.J. Pérez.
Influence of the microstructure on the corrosion resistance of the AISI 304L and 316L sintered stainless steels exposed to the action of FeCl_3 .
Materials Characterization (Aceptada).

81. E. Otero, A. Pardo, E. Sáenz, V. Utrilla, F.J. Pérez.
Corrosion behaviour of AISI 304L and 316L austenitic stainless steels obtained by powder metallurgy in contact with HNO_3 .
EUROMAT '94, Hungarian Mining and Metallurgy Society (OMBKE), Balatonszéplak, Hungary, Vol.III, 1994: 1018-1024.
82. M. Pao, E. Klar.
On the corrosion resistance of P/M austenitic stainless steel.
P/M 82 European International Powder Metallurgy Conference, 1982: 359-379.
83. H.S. Kalish, E.N. Mazza.
An evaluation of Dissociated Ammonia and Hydrogen Atmospheres for Sintering Stainless Steels.
Transactions of TMS-AIME, Vol. 20 (3), 1955: 304-310.
84. R.L. Sands, G.F. Bidmead, D.A. Oliver.
The Corrosion Resistance of Sintered Austenitic Stainless Steels (Proc. Conf.).
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, New York, USA, Vol. 2, 1966: 73-83.
85. M.H. Tikkanen, A. Stosuy, P. Tunturi.
How to increase the Corrosion Resistance of Stainless Steels.
Technical Bulletin, Höganäs Corporation, Riverton, New Jersey, 1967.
86. G. Jang, O. Knotek, K. Feber.
Press-und Sinterverhalten von Sonderstahl Pulvern.
Plansee Pulvermet, Vol. 16, 1968: 194-203.
87. M. Rosso, G. Scavino, E. Galetto, G. Pesce.
Studies on the sintering of parts of austenitic stainless steel (Proc. Conf.).
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, Orlando, Florida, USA, Vol. 20, 1988: 779-785.
88. P. Peled, D. Itzhak.
The surface composition of sintered stainless steel containing noble alloying elements exposed to a H_2SO_4 environment.
Corrosion Science, Vol. 32 (1), 1991: 83-90.

89. E. Klar.
Corrosion of Powder Metallurgy Materials.
Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM International,
Metals Park, OH, 1987: 823-845.
90. D. Ro, E. Klar.
Corrosion behavior of P/M austenitic stainless
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, Princenton, New
Jersey, Vol. 13, 1980: 247-287.
91. S.H. Nayar, B. Wasiczko.
Nitrogen absorption during sintering of stainless steel parts (Proc.
Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Pittsburgh, Pennsylvania, USA,
1990: 433-440.
92. A. Johansson, L. Arnberg, P. Gustafson, S. Savage.
Nitrogen alloyed stainless steels produced by nitridation of powder
(Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy, MPIF, Pittsburgh, Pennsylvania, USA,
1990: 287-301.
93. G. Lei, R.M. German, H.S. Nayar.
Corrosion Control in Sintered Austenitic Stainless Steels.
Progress in Powder Metallurgy, MPIF, Philadelphia, New Jersey,
USA, Vol. 39, 1984: 391-410.
94. E. Maahn, T. Mathiesen.
Corrosion properties of sintered stainless steel (Proc. Conf.).
U.K. Corrosion '91, Institute of Corrosion, Manchester, U.K., Vol. 2,
Paper No. 14, 1991.
95. T. Raghu, S.N. Malhotra, P. Ramakrishnan.
Corrosion behaviour of Porous Sintered Type 316L austenitic stainless
steel in 3% NaCl solution.
Corrosion-NACE, Vol. 45 (9), 1989: 698-704.
96. A. Sharon, N. Melman, D. Itzhak.
Corrosion Resistance of Sintered Stainless Steel containing Ni-base
additives (Proc. Conf.).
Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, San
Francisco, California, USA, Vol. 5, 1992: 399-409.

97. J.H. Reinshagen, R.P. Mason.
Improved Corrosion Resistant Stainless Steel based P/M Alloys.
Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, San Francisco, California, USA, Vol. 5, 1992: 385-397.
98. S. Lal, G.S. Upadhyaya.
Effect of phosphorus and silicon addition on the sintered properties of 316L austenitic stainless steel.
Journal of Materials Science, Vol. 24 (9), 1989: 3069-3075.
99. C. Ranninger, A. Torres, M.L. Aparicio, J.M. Ruiz, J.M. Torralba, R. Martínez.
Corrosion behaviour of P/M austenitic stainless steels (Proc. Conf.).
10th International Congress on Metallic Corrosion, Central Electrochemical Research Institute, Madras, India, Vol. V, 1987: 241-249.
100. M.E. Warwick, S. Chatterjee.
The effect of Tin, Copper, Nickel and Molybdenum on the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Sintered Stainless Steel 8(Proc. Conf.).
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, Toronto, Canada, Vol. 16, 1984: 277-293.
101. K.W. Sweatman, D.C. Johnson and M.E. Warwick.
Improved corrosion resistance of sintered 304L stainless steel by additions of tin (Proc. Conf.).
Metals, Materials, Manufacturing, Victoria, Australia, 1985: b29-32.
102. A. Molinari, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, A. Tiziani, A. Tomasi.
Microstructural and electrochemical study of copper alloyed AISI 316L stainless steel (Proc. Conf.).
Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, Orlando, Florida, USA, Vol. 21, 1988: 313-323.
103. A. Tiziani, A. Molinari, L. Fedrizzi, A. Tomasi, P.L. Bonora.
Liquid phase sintering of AISI 316L stainless steel.
Powder Metallurgy, Vol. 32 (2), 1989: 118-123.

104. L. Fedrizzi, A. Molinari, F. Deflorian, A. Tiziani, P.L. Bonora.
Corrosion study of industrially sintered copper alloyed 316L austenitic stainless steel.
British Corrosion Journal, Vol. 26 (1), 1991: 46-50.
105. A. Molinari, B. Tesi, A. Tiziani, L. Fedrizzi, G. Straffelini.
Composition, microstructure and mechanical properties relations in sintered stainless steel.
International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 27 (1), 1991: 15-21.
106. L. Fedrizzi, A. Molinari, F. Deflorian, L. Ciaghi, P.L. Bonora.
Electrochemical characterization of copper- alloyed sintered stainless steel in borate solutions. Passivation and passivity breakdown.
Corrosion, Vol. 46 (8), 1990: 672-676.
107. F. Deflorian, L. Ciaghi, J. Kazior.
Electrochemical characterization of vacuum sintered copper alloyed austenitic stainless steel.
Werkstoffe und Korrosion, Vol. 43 (9), 1992: 447-452.
108. M. Kamada, M. Yamanaka, Y. Tokunaga.
Effects of CrB addition on the mechanical properties of sintered austenitic stainless steel.
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol. 38 (6), 1991: 712-717.
109. R. Ray, T.A. Mozhi.
New RST precipitation hardening stainless steel with strength and corrosion resistance.
Metal Powder Report, Vol. 44 (2), 1989: 129-131.
110. M.H. Tikkanen.
Corrosion resistance of sintered P/M stainless steels and possibilities for increasing it.
Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 11, 1982: 211-215.
111. T. Takeda, K. Tamura.
Compacting and Sintering of Chrome-Nickel Austenitic Stainless Steel Powders.
Powder Metallurgy, Vol. 17 (2), 1970: 70-76.

112. T.J. Treharne.
Corrosion Inhibition in Sintered Stainless Steel.
U.S. Patent 4,536,228, granted 20 Aug 1985.
113. A. Kempster, J.R. Smith, C.C. Hanson.
Chromium Diffusion Coatings on Sintered Stainless Steels.
Metal Powder Report, Vol. 41 (6), 1986: 455-460.
114. C. Andrade y S. Feliu.
Fundamentos Teóricos de la corrosión.
Corrosión y Protección metálicas. Vol. I, Consejo Superior de
Investigaciones Científicas, Madrid, 1991.
115. Norma ASTM G 48-76 (Reapproved 1980).
Standard Test Methods for pitting and crevice corrosion resistance of
stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution.
116. M.B. Ives.
Passivity and pitting corrosion. (Proc. Conf).
12th International Corrosion Congress, Houston (USA), 1992: 2096-
20104.
117. M.B. Ives.
Metallography of pitting corrosion.
Materials Characterization, Vol. 28 (4), 1992: 257-270.
118. T. Sydberger.
Influence of the surface state on the initiation of crevice corrosion on
stainless steels.
Werkstoffe und Korrosion, Vol. 32 (3), 1981: 119-128.
119. Y. Xu, M. Wang, H.W. Pickering.
A mechanism of pitting corrosion (Proc. Conf.).
Oxide films on metals and alloys, Toronto, Canadá, 1993: 467-486.
120. R. Stefec, F. Franz.
A study of pitting corrosion of cold-worked stainless steel.
Corrosion Science, Vol. 48 (2), 1978: 161-168.

121. K. Tanno, H. Yashiro.
Crevice corrosion of stainless steel in high temperature chloride solutions.
10th International Congress on Metallic Corrosion, Central Electrochemical Research Institute, Madras, India, 1987: 3071-3079.
122. J-H. Wang, C.C. Su, Z. Szklarska-Smialowska.
Effects of Cl⁻ concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel.
Corrosion Science, Vol. 44 (10), 1988: 732-737.
123. A. Mollica, A. Trevis, E. Traverso, G. Ventura, G. De Carolis and R. Dellepiane.
Crevice corrosion resistance of stainless steels in natural seawater in the temperature range of 25 to 40 °C.
Corrosion-NACE, Vol. 44 (4), 1988: 194-198.
124. S.M. Roshdy.
Influence of temperature on the corrosion potential of stainless steel in chloride media.
Journal Electrochemical Society India, Vol. 37 (1), 1988: 354-358.
125. G. Daufin, J. Pagetti, J.P. Labbe, F. Michel.
Pitting Initiation on Stainless Steels: Electrochemical and Micrographic aspects.
Corrosion, Vol. 41 (9), 1985: 533-539.
126. R.C. Newman, H.S. Isaacs, B. Alman.
Effect of sulfur compounds on the pitting behavior of type 304 stainless steel in near-neutral chloride solutions.
Corrosion, Vol. 38 (5), 1982: 261-265.
127. A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, I.N. Andijani, Shahreer Ahmed.
The influence of pH and concentration on the corrosion behavior of AISI 316L steel in aqueous solutions.
Corrosion Science, Vol. 33 (11), 1992: 1809-1827.
128. C. Duret-Thual, C. Chabrol, R. Devaux, A.M. de Becdelièvre.
Some effects of nitrogen, molybdenum and zirconium implantation on 304 resistance to localized corrosion (Proc. Conf.).
Critical factors in localized corrosion, Phoenix, Arizona, USA, 1992: 340-351.

129. Y.C. Lu, M.B. Ives.
Effect of nitrogen on localized corrosion of austenitic stainless steels.
(Proc. Conf.).
Use of Specials Steels, Alloys and New Materials in Chemical Process Industries, Lyon, France, Vol. 16 (1), 1991: 16.1-16.6.
130. M. Ürgen, A.F. Çakir.
The effect of molybdate ions on the temperature dependent pitting potential of austenitic stainless steels in neutral chloride solutions.
Corrosion Science, Vol. 32 (8), 1991: 841-852.
131. J. Stewart, D.W. Williams.
The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel: on the role and importance of sulphide inclusions.
Corrosion Science, Vol. 33 (3), 1992: 457-474.
132. R. Ke, R. Alkire.
Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel (Proc. Conf.).
Critical factors in localized corrosion, Phoenix, Arizona, USA, 1992: 352-370.
133. M.A. Baker, J.E. Castle.
The initiation of pitting corrosion at MnS inclusions.
Corrosion Science, Vol. 34 (4), 1993: 667-682.
134. Y. Fujiwara, R. Nemoto, K. Osozawa.
Low-molybdenum austenitic stainless steel: improved pitting corrosion resistance (Proc. Conf.).
Stainless Steel '87, York, UK. The Institute of Metals, 1988: 224-233.
135. J.W. Olfield, T.S. Lee, R.M. Kain.
Avoiding crevice corrosion of stainless steels.
Stainless Steels 84, Göteborg, Sweden. The Institute of Metals, 1985: 205-216.
136. R.J. Brigham, E.W. Tozer.
Effect of alloying additions on the pitting resistance of 18% Cr austenitic stainless steel.
Corrosion, Vol. 30 (5), 1974: 161-166.

137. N. Boucherit, A. Hugot-Le Golf, S. Joiret.
Influence of Ni, Mo, and Cr on pitting corrosion of steels studied by Raman Spectroscopy.
Corrosion, Vol. 48 (7), 1992: 569-579.
138. K. Sugimoto, Y. Sawada.
The role of molybdenum additions to austenitic stainless steel in the inhibition of pitting in acid chloride solutions.
Corrosion Science, Vol. 17 (5), 1977: 425-445.
139. C. Lemaitre, A. Abdel Moneim, R. Djoudjou, B. Baroux, G. Beranger.
A statistical study of the role of molybdenum in the pitting resistance of stainless steels.
Corrosion Science, Vol. 34 (11), 1993: 1913-1922.
140. Norma ASTM D 1141-52, 1972.
Standard Specification for substitute ocean water.
141. M. Ghiazza, D. Festy, J. Léonard, C. Lemaitre.
Pitting conditions evolution of 316L stainless steels during aging in sea water: a statistical approach.
12th International Corrosion Congress, Houston, USA, 1992: 2005-2010.
142. R. Pierpoline, J. White, C. Wong, L. Cornwell, R. Griffin.
The depth and distribution of pits in AISI 316L stainless steel in ferric chloride (Proc. Conf.).
Advances in localized corrosion, NACE, Orlando, Florida, USA, Vol. 6, 1987: 123-126.
143. Norma ASTM B 117-85.
Standard Method of salt spray (fog) testing.
144. L.L. Sheir
Corrosion. Vol. 1.
G. Newnes Limited, London, 1963.
145. N.D. Tomasov.
Theory of corrosion and protection of metals.
Mc. Millan Co. New York 1986.

146. J.M. West.
Basic corrosion and oxidation.
Ellis Horwood Limited, London, 1985.
147. E. Otero Huerta.
Corrosión y protección metálicas. Vol. 1.
Consejo Superior de Investigaciones científicas, Madrid, 1991.
148. J.C. Scully.
Fundamentos de la corrosión.
Ed. Alhambra. Madrid, 1984.
149. D. R. Gaskell.
Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd ed.
Ed. McGraw-Hill, New York, 1983: 287.
150. P. Molera, F. Sanz-Soro, J. M. Tura.
High temperature behavior of powder metallurgy steel.
11th International Corrosion Congress, Florence, Italy,
1990: 4115-4122.
151. J. C. Colson, P. J. Larpin.
Various aspects of high temperature corrosion in aggressive atmospheres
containing sulphur, oxygen both.
Materials Science and Engineering, Vol. 87 (1-2), 1987: 11-21.
152. W. W. Smeltzer.
Diffusional growth of multiphase scales and subscales on binary alloys:
a review.
Materials Science and Engineering, Vol. 87 (1-2), 1987: 35-43.
153. A. Andersen, B. Haflan, P. Kofstad.
High temperature corrosion of nickel and dilute nickel-base alloys in
(SO₂-O₂)/SO₃ mixtures.
Materials Science and Engineering, Vol. 87 (1-2), 1987: 45-50.
154. C. Rousselet, L. Lattaud, G. Bertrand.
Textures in corrosion products layers in relation with their
stratification.
Materials Science and Engineering, Vol. 87 (1-2), 1987: 145-150.
155. P. Kofstad.
High temperature corrosion.
Elsevier Applied Science, Barking, UK, 1988.

156. K. Santorelli, J.F. Norton, F. Bregani.
High temperature corrosion of some Fe-Ni-Cr commercial alloys in gaseous environments with relevance to coal conversion processes.
11th International Corrosion Congress, Florence, Italy, 1990: 4.1-4.10.
157. S.A. Bradford
Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed. ASM International, Ohio, 1987: 61.
158. D.B. Meadowcroft.
High temperature corrosion of alloys and coatings in oil and coal fired boilers (Proc. Conf.).
Materials Science and Engineering, Marseille, France, Vol. 88 (1-2), 1987: 313-320.
159. G. Ladoux, C. Mauhe.
20 Ans d'expérience en service sur le comportement à la corrosion des superalliages et leur protection dans les parties chaudes des turbines à gaz industrielles (Proc. Conf.).
Materials Science and Engineering, Marseille, France, Vol. 88 (1-2), 1987: 331-339.
160. J.M. Corwin.
Improving high temperature oxidation. Resistance of ferritic and austenitic stainless steels by doping.
Industrial Heating, Vol. 56 (6), 1989: 38-40.
161. G. Rundell, F.H. Stott.
Oxidation resistance of eight heat-resistant alloys at 870, 980, 1095 and 1150 °C.
Oxidation of metals, Vol. 36 (3-4), 1991: 253-263.
162. S.N. Basu, G.J. Yurek.
Effect of alloy grain size and silicon content on the oxidation of austenitic Fe-Cr-Ni-Mn-Si alloys in pure O₂.
Oxidation of metals, Vol. 36 (3-4), 1991: 281-315.
163. A. Prior, R. Réquiza, A. Berrocal, A. Miranda.
High temperature oxidation behaviour of modified AISI 316 steel.
Latinoam. Metal. Mater., Vol. 6 (1-2), 1986: 55-61.

164. S. Lal, G.S. Upadhyaya.
Oxidation behavior of sintered 316L austenitic stainless steel-ytria composites with various additions.
Oxidation of metals, Vol. 32 (3-4), 1989: 317-335.
165. H. Hong, W.B. Carter, R.F. Hochman.
Effect of nitrogen implantation on the oxidation behavior of AISI 316 stainless steel.
Corrosion, Vol. 44 (9), 1988: 611-614.
166. I. Benazzi, J.M.D.A. Rollo.
Investigation of the use of niobium as a substitute for molybdenum in steels with high oxidation resistance (Proc. Conf.).
6th Brazilian Congress on Engineering and Materials Science, Rio de Janeiro, Brasil, National Technical Information Service, 1984: 35-39.
167. A.S. Khanna, P. Kofstad.
Oxidation of 304 stainless steel in oxygen and oxygen containing 2% water vapour.
11th International Corrosion Congress, Florence, Italy, 1990:
168. Y. Matsuda, A. Takaki, S. Yoshihara, E. Sato.
Analysis of oxide layers on stainless steel by Raman Spectroscopy (Proc. Conf.).
121st ISIJ Meeting, Tokio, Japan, Currently Advances Materials Processings, Vol. 4 (2), 1991: 379-382.
169. J.B. Birnie, C. Craggs, D.J. Gardiner, P.R. Graves.
Ex situ and in situ determination of stress distributions in chromium oxide films by Raman spectroscopy.
Corrosion Science, Vol. 33 (1), 1992: 1-12.
170. N. Boucherit, A. Hugot-Le Golf, S. Joiret, G. Beranger, H. Chaudanson.
Study of thin oxidation films of iron alloys by Raman Spectroscopy (Proc. Conf.).
2nd international Symposium on Trends and New Applications in Thin Films, Regensburg, FRG, Thin Solid Films, Vol. 174, 1989: 111-116.
171. S. Inoue, H. Uchida, M. Mori, K. Koterazawa.
Characterization by Raman Spectroscopy of oxide layer formed on stainless steels.
Journal Japan Institute of Metals, Vol. 54 (12), 1986: 1376-1381.

172. J. Slowick, G. Borchardt.
Mössbauer study of oxide scales formed on steel at elevated temperatures in air.
Metalurgia Odlewnictwo, Vol. 13 (1-2), 1987: 251-257.
173. K. Nomura, Y. Ujihira.
Analysis of oxide layers on stainless steel (304 and 316) by conversion electron Mössbauer spectrometry.
Journal of Materials Science, Vol. 25 (3), 1990: 1745-1750.
174. G.C. Allen, J.M. Dyke, S.J. Harris, A. Morris.
A surface study of the oxidation of type 304L stainless steel at 600 K in air.
Oxidation of metals, Vol. 29 (5-6), 1988: 409-418.
175. G.B. Elder.
Corrosion in the Chemical Processing Industries
Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH, 1157-1183.
176. A.E. Tsinman, L.M. Pischik.
The corrosion and electrochemical behaviour of metals in Organic media.
Elektrokhimiya, Vol. 11 (3), 1975: 498-502.
177. I. Sekine, A. Masuko, K. Senoo.
Corrosion Behavior of AISI 316 Stainless Steel in Formic and Acetic Acid Solutions.
Corrosion-Nace, Vol. 43 (9), 1987: 553-560.
178. I. Sekine, T. Kawasake, M. Kobayashi, M. Yuasa.
The effects of chromium and molybdenum on the corrosion behaviour of ferritic stainless steels in boiling acetic acid solutions.
Corrosion Science, Vol. 32 (8), 1991: 815-825.
179. G.B. Elder.
Corrosion by Organic Acid, in Process Industries Corrosion.
National Association of Corrosion Engineers, 1975: 247.
180. N.D. Groves, C.M. Eisenbrown, L.R. Scharfstein.
Corrosion of Metals by weak acids und Heat-Transfer Conditions.
Corrosion, Vol. 17 (4), 1961: 173.

181. M. Stern, A. Geary.
Electrochemical Polarization.
Journal Electrochemical Society, Vol. 104, 1957: 56.
169. Norma ASTM G 59-79.
Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization
Resistance Measurements.
170. Norma ASTM G 102-89.
Standard Practice for Calculation Rates and Related Information from
Electrochemical Measurements.
171. Norma ASTM G 1.
Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion
Test Specimens.
185. Gabriel Conde y Santiago.
Aceros Inoxidables, Refractarios y Criogénicos. Vol I. Aceros
inoxidables.
Ed. Interciencia, Madrid 1971.
186. Ernesto Sáenz More.
Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de aceros
inoxidables austeníticos clásicos, de muy bajo contenido en níquel y
pulvimetalúrgicos.
Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid 1994.